ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

UNTER MITWIRKUNG VON

ABEL-Wien, BAUR-Zürich, BENEDICKS-Stockholm, BENNEWITZ-Jena, BILTZ-Hannover, BJERRUM-Kopenhagen, BONHÖFFER-Frankfurt a. M., BORN-Göttingen, BRAUNE-Hannover, BREDIG-Karlsruhe, BRÖNSTED-Kopenhagen, CENTNERSZWER-Warschau, CHRISTIANSEN-Kopenhagen, COEHN-Göttingen, COHEN-Utrecht, DEBYE-Leipzig, EBERT-Würzburg, EGGERT-Leipzig, EUCKEN-Göttingen, v. EULER-Stockholm, FAJANS-München, FOERSTER-Dresden, FRANCK-Göttingen, FREUNDLICH-Berlin, FÜRTH-Prag, GERLACH-München, H. GOLDSCHMIDT-Göttingen, V. M. GOLDSCHMIDT-Göttingen, GRIMM-Ludwigshafen, HABER-Berlin, HAHN-Berlin, v. HALBAN-Zürich, HANTZSCH-Dresden, HENRI-Marseille, HERTZ-Berlin, HERZFELD-Baltimore, v. HEVESY-Freiburg i. Br., HINSHELWOOD-Oxford, HUND-Leipzig, HÜTTIG-Prag, JOFFÉ-Leningrad, KALLMANN-Berlin, KOSSEL-Kiel, KRÜGER-Greifswald, LADENBURG-Berlin, LANDÉ-Tübingen, LE BLANC-Leipzig, LE CHATELIER-Paris, LONDON-Berlin, LUTHER-Dresden, MARK-Ludwigshafen, MECKE-Bonn, MEITNER-Berlin, MEYER-Ludwigshafen, MITTASCH-Oppau, MOLES-Madrid, NERNST-Berlin, J. UND W. NODDACK-Berlin, PANETH-Königsberg, POLANYI-Berlin, RIESENFELD-Berlin, ROTH-Braunschweig, SCHMIDT-Münster, SCHOTTKY-Berlin, SEMENOFF-Leningrad, SIEGBAHN-Upsala, SMEKAL-Halle, SVEDBERG-Upsala, STERN-Hamburg, TAYLOR-Princeton, THIEL-Marburg, TUBANDT-Halle, VOLMER-Berlin, WALDEN-Rostock, v. WARTENBERG-Danzig, WEGSCHEIDER-Wien, WEIGERT-Leipzig, WINTHER-Kopenhagen
UND ANDEREN FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG B:

CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE AUFBAU DER MATERIE

SCHRIFTLEITUNG:

M. BODENSTEIN · G. JOOS · F. SIMON

10. BAND, HEFT 3

MIT 1 TAFEL UND 18 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG 1930 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben Oktober 1930

Printed in Germany

Z. physikal. Ch. (B)

Seite

Harald Volkmann, Experimentelle Untersuchungen über die natürliche optische Aktivität von Flüssigkeiten. (Mit 1 Tafel und 7 Figuren im Text.) (Eingegangen am 20. 9. 30) 161

Gerhard Herzberg, Zur Bestimmung von Dissoziationswärmen aus Prädissoziationsspektren und die Dissoziationswärme von O_2. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 19. 9. 30). 189

Hubert N. Alyea und *F. Haber*, Über die Zündung von Knallgas durch Quarz oder Porzellan bei Minderdruck. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 2. 8. 30) 193

Günther Briegleb, Die polaren Eigenschaften der (*COOH*)-Gruppe in einigen organischen Fettsäuren und in der Benzoesäure. (Dipolmoment, Assoziation, Löslichkeit und elektrochemisches Verhalten.) (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am 9. 9. 30) 205

W. Frankenburger und *W. Zimmermann*, Gasraumleuchten bei heterogener Reaktion. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 22. 9. 30.) 238

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

Fritz Weigert, Bemerkungen zu einer Photochemie der assoziierten Zustände. (Eingegangen am 20. 9. 30.)

Peter Wulff und *Hugh Keith Cameron*, Dichte und Lichtbrechung der kristallisierten Ammoniumhalogenide. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 21. 9. 30.)

Manfred Dunkel, Die Elektronenanordnung in den häufigsten organischen Bindungen. (Mit 8 Figuren im Text.) (Eingegangen am 22. 9. 30.)

K. Herrmann, *O. Gerngross* und *W. Abitz*, Zur röntgenographischen Strukturerforschung der Gelatinemicelle. (Mit 6 Figuren im Text.) (Eingegangen am 24. 9. 30.)

R. O. Herzog, Zur kinetischen Theorie der Flüssigkeit. (Eingegangen am 24. 9. 30.)

H. Gerding, Der lichtelektrische Effekt des Aluminiums und der Legierungen des Aluminiums mit Quecksilber. (Mit 8 Figuren im Text.) (Eingegangen am 31. 7. 30.)

Aristid v. Grosse, Die Basis der chemischen Atomgewichte. Ein Vorschlag. (Eingegangen am 28. 9. 30.)

Ernst Bergmann, *Leo Engel* und *Stefan Sándor*, Die Dipolmomente einiger organischer Schwefelverbindungen und verwandter Substanzen. IV. Über die Bedeutung von Dipolmessungen für die Stereochemie des Kohlenstoffs. (Eingegangen am 20. 9. 30.)

K. Eckling und *O. Kratky*, Röntgenhistologische Untersuchungen. I. Untersuchungen an Ramie-Einzelfasern mit Hilfe der Röntgen-Mikromethode. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 4. 10. 30.)

A. Farkas, Über die thermische Parawasserstoff-Umwandlung. (Mit 9 Figuren im Text.) (Eingegangen am 7. 10. 30.)

E. Walling, Die Halbwertszeit des Uran II. Das Gewichtsverhältnis der Isotopen Uran I und Uran II im Mischelement Uran. (Eingegangen am 10. 10. 30.)

W. Weizel, *H. W. Wolff* und *H. E. Binkele*, Über ein Spektrum des Bromwasserstoffs. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 11. 10. 30.)

N. Nagasako und *M. Volmer*, Der thermische Zerfall des Stickoxyduls zwischen 1 bis 10 Atm. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 11. 10. 30.)

Experimentelle Untersuchungen über die natürliche optische Aktivität von Flüssigkeiten.

Von

Harald Volkmann.

(Mit 1 Tafel und 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 20. 9. 30.)

Es wird die von der BORN-GANSschen Theorie der natürlichen optischen Aktivität geforderte Abhängigkeit der Drehung vom Brechungsindex durch Messungen an Lösungen von *d*-Limonen bestätigt. Abweichungen bei drehenden Stoffen mit grossem Moment (z. B. Menthon, Campher) werden auf die zwischen den Molekülen wirkenden Kräfte zurückgeführt, wobei sich starke Ähnlichkeiten zu den Befunden der Absorptionsspektroskopie ergeben.

Einleitung.

Nimmt man im Sinne der klassischen Theorie an, dass die Körper aus Partikeln bestehen, die unter der Wirkung der Lichtwelle in Mitschwingungen geraten, so kann man auf Grund dieser Hypothese die Erscheinungen der Dispersion und Absorption, wie die elektrooptischen und magnetooptischen Phänomene erklären. Die Theorie versagte aber bei der Beschreibung der natürlichen optischen Aktivität. Allerdings hat man sich zunächst so geholfen, dass man rein phänomenologisch gewisse Glieder in den MAXWELLschen Gleichungen hinzufügte, die den symmetrielosen Charakter der Erscheinung zum Ausdruck bringen. Um aber die optische Aktivität in die elektromagnetische Lichttheorie mit aufnehmen zu können, erweiterte BORN[1]) die Dispersionstheorie in zwei Richtungen: einmal berücksichtigte er, dass die verschiedenen schwingungsfähigen elektrisch geladenen Teilchen eines Moleküls untereinander gekoppelt sind, zweitens vernachlässigte er nicht mehr, wie man das vor ihm getan hatte, die molekularen Dimensionen gegenüber der Wellenlänge. Er trug also der Tatsache Rechnung, dass die einzelnen Resonatoren im Molekül mit verschiedener Phase erregt werden. Ungefähr gleichzeitig ist dasselbe Problem nur mit etwas bestimmteren Annahmen von C. W. OSEEN[2]) behandelt worden, der die Kopplungen als elektromagnetische Wechsel-

[1]) M. BORN, Physikal. Z. **16**, 251. 1915. Ann. Physik **55**, 177. 1918. [2]) C. W. OSEEN, Ann. Physik **48**, 1. 1915.

wirkung von Dipolen ansetzt. Es ergibt sich in beiden Theorien für die Drehung einer Schichtdicke von 1 cm

$$\vartheta = \frac{1}{\lambda^2} N \left(\frac{n^2+2}{3}\right)^2 \sum_i' \frac{q_i}{\omega_i^2 - \omega^2}. \tag{1}$$

Hierin bedeuten

N die Zahl der drehenden Moleküle im Kubikzentimeter,

λ die Wellenlänge im Vakuum,

$\omega = \frac{2\pi c}{\lambda}$ die Frequenz des einfallenden Lichts,

n den Brechungsindex des Mediums (reine Substanz oder Lösung),

$\omega_i = \frac{2\pi c}{\lambda_i}$ die verschiedenen Eigenfrequenzen des drehenden Moleküls,

q_i Molekülkonstanten, die nur bei asymmetrischer Verteilung der Ladungen im Molekül von Null verschieden sind und im Rahmen der Bornschen Theorie von der Anzahl der drehenden Moleküle in der Volumeneinheit unabhängig sein sollten.

Die Gleichung (1) ist aber, wie R. Gans[1]) zeigte, nicht ganz richtig. Es sind nämlich an der Bornschen Formel zwei Verbesserungen anzubringen, die zu folgender Beziehung führen:

$$\vartheta = \frac{2}{\lambda^2} N \frac{n^2+2}{3} \sum_i' \frac{q_i}{\omega_i - \omega^2}. \tag{2}$$

Die Gleichung (2) beansprucht die Zirkularpolarisation reiner Substanzen in Abhängigkeit von Temperatur und Druck und die von Mischungen drehender Substanzen mit optisch inaktiven zu beschreiben. Sie bildet für die Theorie der Zirkularpolarisation ein Analogon zu der Lorentz-Lorenzschen Beziehung für die Refraktion reiner Stoffe:

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} = \frac{4\pi}{3} N \sum_i' \frac{p_i}{\omega_i^2 - \omega^2} \tag{3}$$

bzw. für binäre Gemische

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} = \frac{4\pi}{3} N_1 \sum_i' \frac{p_i}{\omega_i^2 - \omega^2} + \frac{4\pi}{3} N_2 \sum_k' \frac{p_k}{\omega_k^2 - \omega^2}. \tag{3a}$$

[1]) R. Gans, Z. Physik **27**, 164. 1924. Ann. Physik **79**, 547. 1926. Eine quantenmechanische Darstellung des Problems siehe bei L. Rosenfeld, Z. Physik **52**, 161. 1928 oder bei M. Born, „Elementare Quantenmechanik".

Aus der Ableitung der Formeln (2) und (3) ergibt sich, dass für einen bestimmten Stoff die ω_i in beiden Gleichungen dieselben Werte haben. Es kann aber sein, dass infolge von Symmetrieeigenschaften im Bau des Moleküls eins oder mehrere der q_i verschwinden, während die entsprechenden p_i von Null verschieden sind, aber nicht umgekehrt.

Drehwinkel und Refraktion sind, wie aus (2) und (3) ersichtlich, der Anzahl der Moleküle in der Raumeinheit proportional, d. h. bei einheitlichen Stoffen der Dichte, bei Lösungen der Volumenkonzentration. Ausserdem hängt aber der Drehwinkel noch implizite von N ab, weil der Brechungsindex n der Substanz (bzw. Mischung) in die Formel eingeht.

Führen wir in (2) anstatt der ω die λ ein, bilden dann die spezifische Drehung $[\alpha]$ und beziehen diese wie üblich auf eine Schichtdicke von 10 cm — anstatt auf eine solche von 1 cm wie bisher —, so ergibt sich, wenn wir nicht im Bogenmass sondern in Graden messen

$$[\alpha] = Z \cdot (n^2+2) \sum \frac{\lambda_i^2}{\lambda^2 - \lambda_i^2} \cdot q_i, \tag{4}$$

wo

$$Z = \frac{2\pi N_0}{3c^2\mu}.$$

Dabei bedeuten N_0 die Avogadrosche Zahl, μ das Molekulargewicht der drehenden Substanz.

Aus (4) folgt also, dass die Grösse

$$\frac{[\alpha]}{n^2+2} = K \tag{5}$$

für ein Gemisch einer drehenden Substanz mit einer optisch inaktiven von der Konzentration unabhängig sein müsste. Da aber, wie gesagt, der Brechungsindex n des Gemisches im allgemeinen von der Konzentration abhängt, so ist keineswegs zu erwarten, dass die spezifische Drehung $[\alpha]$ von der Konzentration unabhängig ist.

Von der Wellenlänge hängt K in der Weise ab, wie Gleichung (4) es angibt. Ist im besonderen Fall ein Term der Dispersionssumme $\sum_i \frac{\lambda_i^2 \cdot q_i}{\lambda_i^2 - \lambda_i^2}$ sehr viel grösser als die anderen, so kommt man mit einem einzigen Summanden $\frac{\lambda_1 \cdot q_1}{\lambda^2 - \lambda_1^2}$ dieser Summe aus, ähnlich wie das häufig für die Refraktion erfüllt ist[1]).

[1]) Siehe z. B. K. L. Wolf und K. F. Herzfeld, Handbuch der Physik, Bd. 20 oder bei G. Jaffé im Handbuch der Experimentalphysik, Bd. 19.

Die durch Gleichung (5) geforderte Unabhängigkeit des Ausdrucks $\frac{[\alpha]}{n^2+2}$ von Temperatur, Konzentration und optisch inaktivem Lösungsmittel ist in Wahrheit aber gar nicht zu erwarten; denn die BORNsche Theorie geht stillschweigend von der Voraussetzung aus, dass die in den Bewegungsgleichungen für die geladenen Teilchen eines isolierten Moleküls vorkommenden Konstanten, d.h. Direktionskräfte und Kopplungskoeffizienten dieselben bleiben, wenn das Molekül nicht mehr isoliert, sondern der Einwirkung der elektrischen Felder von Nachbarmolekülen ausgesetzt ist. Diese Felder deformieren aber das Molekül und dadurch verändern sich die oben erwähnten Konstanten.

So kommt es, dass tatsächlich bei BORN die im allgemeinen recht starke Wirkung der Nachbarmoleküle, die bereits stattfindet, wenn noch gar kein Licht durch das Medium hindurchgeht, unberücksichtigt bleibt, während der häufig viel geringere Einfluss der durch das Licht in den Nachbarmolekülen erregten Schwingungen mit in Rechnung gezogen wird.

Abweichungen von der Konstanz der Grösse $\frac{[\alpha]}{n^2+2}$ bei Änderung der Konzentration und des Lösungsmittels sollten also geeignet sein, Einsicht in die wechselseitigen Kräfte der Moleküle zu geben, während man in günstigen Fällen auf das Verhalten des isolierten Moleküls schliessen können müsste.

Deshalb hat Herr Prof. GANS Herrn Prof. K. L. WOLF[1]) die Anregung gegeben, diesbezügliche Messungen durchzuführen und bereits vorliegendes Beobachtungsmaterial zu verwerten. An diesen Messungen, die an d-Limonen und l-Menthon unternommen wurden, habe ich mich zunächst beteiligt und habe später die Untersuchungen allein fortgesetzt.

I. Messungen des elektrischen Dipolmoments und der Verschiebung der Ultraviolettabsorption.

Bevor auf die Drehungsmessungen eingegangen werden kann, muss klar gelegt werden, an welchen Stoffen die Voraussetzungen für die BORN-GANSsche Theorie am besten erfüllt sind, d. h. wo wir am ehesten annehmen können, dass die optisch aktiven Moleküle am wenigsten durch Nachbarmoleküle beeinflusst werden, d. h. praktisch am ehesten als frei angesehen werden können.

[1]) K. L. WOLF und H. VOLKMANN, Z. physikal. Ch. (B) **3**, 139. 1929.

Das ist von vornherein zu erwarten, wenn weder die Moleküle der drehenden Substanz noch die des Lösungsmittels elektrische Dipole haben und lässt sich ausserdem experimentell prüfen, indem man die Absorptionsbande gelöster Stoffe im Ultravioletten in verschiedenen Lösungsmitteln mit den Absorptionsbanden jener Stoffe im Dampfzustande vergleicht. Je weniger diese voneinander verschieden sind, um so „indifferenter" wird das betreffende Lösungsmittel sein. Es erwies sich daher als notwendig, die Dipolmomente an den zur Untersuchung gelangenden Stoffen Limonen und Menthon zu bestimmen und ihre Absorption im Ultravioletten in verschiedenen Lösungsmitteln zu studieren. Diese Messungen sind zum Teil mit Herrn Prof. K. L. Wolf zusammen ausgeführt[1]).

Die Messung der Dielektrizitätskonstante geschah mit einer Apparatur, die von K. L. Wolf[2]) bereits beschrieben wurde, so dass hierauf nicht mehr eingegangen zu werden braucht. Über die Bestimmung der Brechungsindices und Dichten wird noch berichtet, die Genauigkeit der Messungen von ε betrug 1%. Die Art der Berechnung des Dipolbeitrages aus der Molekularpolarisation P' des Gemisches findet sich ebenfalls bei K. L. Wolf (loc. cit.) angegeben, so dass es genügt die Resultate anzuführen (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1. Menthon. $t = 12{\cdot}3°$.

c	d	n	ε	P_1'
0·11207	0·8902	1·4841	3·540	139·3
0·18241	0·8924	1·4788	4·290	126·1
0·2661	0·89516	1·47383	5·130	115·1
0·4171	0·8986	1·4652	6·244	99·9

Hier bedeutet: c die Konzentration in Mol, d die Dichte, n den Brechungsindex, ε die Dielektrizitätskonstante.

Für das Moment ergibt sich hieraus $2{\cdot}77 \pm 0{\cdot}05 \cdot 10^{-18}$. Donle und Volkert[3]) finden bei einer neueren Bestimmung $= 2{\cdot}80 \pm 0{\cdot}03 \cdot 10^{-18}$. Bei der Berechnung des Moments ist das unbekannte Ultrarotglied nicht vernachlässigt, sondern gleich 15% der Molekularrefraktion gesetzt. Dass diese Abschätzung im wesentlichen wohl nicht zu hoch ist, zeigen Messungen von R. Sänger[4]).

[1]) Das Endergebnis ist bereits veröffentlicht (a. a. O.). [2]) K. L. Wolf, Z. physikal. Ch. (B) **2**, 39. 1929. [3]) H. L. Donle und G. Volkert, Z. physikal. Ch. (B) **8**, 60. 1930. [4]) R. Sänger, „Leipziger Vorträge 1929", siehe auch K. L. Wolf, Physikal. Z. **31**, 227. 1930.

Tabelle 2. Limonen. $t = 11{\cdot}3°$

c	d	n	ε	P_1
0·1313	0·8769	1·4850	2·33	8·225
0·26316	0·8692	1·4795	2·30	6·002
0·3948	0·8643	1·4756	2·33	6·687

Da die Genauigkeit von ε nur 1% beträgt, kann man hier höchstens eine obere Grenze für ein eventuell vorhandenes Moment angeben zumal wegen der Unsicherheit des Ultrarotbeitrags. Diese obere Grenze beträgt $0{\cdot}5 \cdot 10^{-18}$. Die Bestimmung reicht aber vollkommen aus, da der Zweck nur derjenige war, zu zeigen, dass im Limonen ein Stoff mit möglichst kleinem Moment, im Menthon dagegen ein solcher mit grossem Moment gewählt worden war.

Die Absorptionsmessungen wurden mit einem Hilger-Quarzspektrographen mittlerer Grösse ausgeführt, und zwar nach der Methode der rotierenden Sektoren nach Scheibe[1]). Als Lichtquelle diente ein *Cu—Fe*-Bogen. Küvetten wurden in der Ausführung von Zeiss mit Schichtdicken von 3·1 bis 0·02 cm benutzt. Einzelheiten sind auch hier in der erwähnten Arbeit von K. L. Wolf ersichtlich. Die Genauigkeit der Wellenlängenablesungen beträgt bei Menthon ± 1 bis 2 Å. Es ergaben sich folgende Resultate für die Lage des Maximums der Absorptionsbande in Wellenlängen (λ) und Wellenzahlen (ν).

	λ	ν
Menthon in Heptan $c = 0{\cdot}14$ . .	2932 Å	34100 cm^{-1}
Menthon rein	2915 Å	34300 cm^{-1}
Menthon in CH_3OH $c = 0{\cdot}14$ . .	2882 Å	34700 cm^{-1}

Einzelheiten ersieht man aus Fig. 1 bzw. Tafel 1, die die Absorptionsspektren des Menthons darstellen.

Aus Messungen von Donle und Volkert (loc. cit.) ergibt sich für das Maximum in Heptanlösung 33850 cm^{-1}, für das Maximum in CH_3OH 34540. Die Abweichungen gegenüber unseren Beobachtungen erklären sich aus dem verschiedenen Reinheitsgrad des benutzten Menthons. Hierauf wird später eingegangen.

Die Absorptionskurven des Limonens liegen so weit im Ultravioletten, dass sie nur im ansteigenden Ast gemessen werden konnten, der bei etwa 2200 Å liegt. Es konnte aber hier festgestellt werden,

[1]) Siehe z. B. Weigert, „Optische Methoden der Chemie" 1927.

dass innerhalb der Fehlergrenze, die hier allerdings etwa ± 10 Å beträgt, keine Verschiebung der Absorptionsbande des Limonens in der Heptanlösung gegenüber der Lösung in Methylalkohol vorhanden ist. Nach unseren bisherigen Kenntnissen von ähnlichen Kohlenwasserstoffen waren diese Resultate zu erwarten, doch bedürfen diese Ergebnisse noch einer genaueren Nachprüfung.

Bei der Deutung der Absorptionsspektren geht man nun im allgemeinen von der Lage des Maximums in der Hexanlösung aus und sieht diese als Normallage an. Da diese Anschauung auch noch später für uns von Wichtigkeit sein wird, sei hier kurz auf deren Begründung eingegangen. Man kann nämlich bei der Deutung der

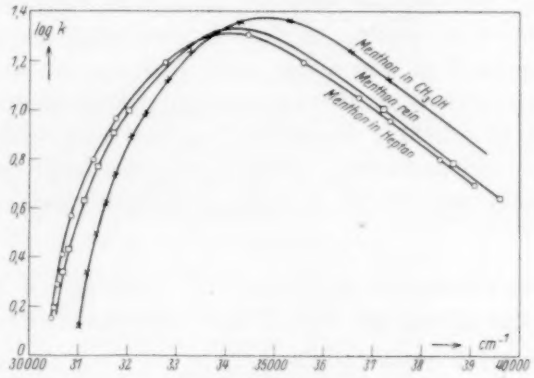


Fig. 1.

Lösungsspektren nicht etwa von der Lage der Absorptionsbande in der reinen Substanz ausgehen, da man annehmen muss, dass sich hier die Moleküle der gleichen Art untereinander beeinflussen. Man muss diese daher voneinander trennen, und zwar durch eine Flüssigkeit, deren Moleküle in ihrer Umgebung möglichst geringe elektrische Felder erzeugen. Als besonders geeignet erscheinen hierfür nun die Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe, deren Name ja schon auf ihre geringe Affinität zu anderen Stoffen hinweist, und deren Aufbau man sich so vorzustellen hat, dass die H-Kerne in der gemeinsamen Elektronenhülle liegen, die dann ihrerseits die Wirkung der H-Atome nach aussen weitgehend abschirmt.

Bei der Untersuchung der Lösungsspektren fand nun SCHEIBE[1]), dass beim Ordnen der Absorptionsmaxima in verschiedenen Lösungs-

[1]) G. SCHEIBE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **58**, 586. 1925, **59**, 1321 und 2617. 1926, **60**, 1406. 1927.

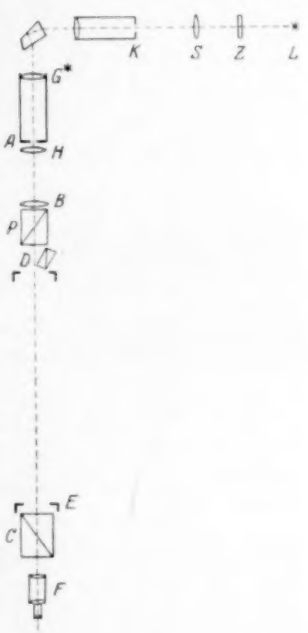
mitteln in eine Reihe „die Spektren in Hexan und CCl_4-Lösung stets an einem Ende der Reihe lagen, und dass von da aus die Verschiebung mit wachsender Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels zunahm". Es ist natürlich einleuchtend, dass man die Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe mit ihrer geringen Polarisierbarkeit dem leicht deformierbaren CCl_4 vorzieht. Die Ähnlichkeit zwischen dem Dampfspektrum und dem Spektrum in der Hexanlösung war schon früher von LEY[1]) festgestellt worden, der darauf hinwies, dass sich „die in dem indifferenten und nicht assoziierten Kohlenwasserstoff gelöste Verbindung in einem mit dem Dampf vergleichbaren Zustande befindet, was auch in den Spektren angedeutet sei". Die Banden erscheinen zwar, wie sich aus weiteren Messungen von V. HENRI[2]) und J. E. PURVIS[3]) u. a. ergibt, in der Heptanlösung gegenüber denen im Dampf verbreitert und etwas nach Rot verschoben. Doch sind diese Effekte schon wegen der LORENTZschen Stossdämpfung und der Beobachtung in „dichter Packung"[4]) zu erwarten. Man wird also nach diesem wohl annehmen können, dass die Lage des Spektrums in der Hexanlösung der im Dampfe verhältnismässig am nächsten kommt.

II. Beschreibung der Apparatur zur Messung der Drehung der Polarisationsebene und der übrigen experimentellen Hilfsmittel.

Nach diesen Vorbereitungen können wir nun zu den Drehungsmessungen übergehen. Diese wurden ausgeführt mit einem dreiteiligen „Lippich" der Firma Schmidt & Haensch, dessen Teilkreis mit Hilfe zweier Nonien eine Ablesung von 0·01° erlaubte. Da der Apparat aber nur die Benutzung von zwei *dm*-Rohren gestattete, wurde er, um die Genauigkeit der Messung zu vergrössern, so umgebaut, dass ein Rohr von 1000 mm Länge benutzt werden konnte. Ein für diese Dimensionen passendes Fernrohr F und die dazugehörige Beleuchtungslinse B lieferte die Firma Schmidt & Haensch. Bei der Neujustierung des Apparats wurde in allem den Angaben SCHÖN-

[1]) H. LEY, Z. physikal. Ch. (B) **94**, 405. 1920, siehe auch Handbuch der Physik, Bd. XXI (bei LEY). [2]) V. HENRI, J. Physique Rad. (6) **3**, 202. 1922. [3]) J. E. PURVIS, J. chem. Soc. London **123**, 1841. 1923, siehe auch E. C. C. BALY u. STEWART, J. chem. Soc. London **89**, 618. 1906. [4]) D. h. die erregende Kraft ist jetzt nicht mehr gleich der äusseren Feldstärke des elektrischen Vektors. Es kommt vielmehr noch die durch diesen induzierte Polarisation der Nachbarmoleküle hinzu, die jetzt ihrerseits auf das betrachtete Molekül einwirken können (siehe auch K. L. WOLF, loc. cit.).

ROCKS[1]) gefolgt. Die Anordnung ist aus der nachstehenden Zeichnung ersichtlich, in der P den Polarisator und C den Analysator bedeuten. Zwischen der Lichtquelle L und dem Kollimatorspalt K des Monochromators wurden jeweils passende Zeisssche Filter Z eingefügt[2]). H bedeutet eine Linse von passend gewählter Brennweite, die nach dem Vorgang SCHÖNROCKS ein Bild des Objektivs G^* auf der Beleuchtungslinse B des Polarimeters entwirft. Dem Spalt A des Monochromators ist eine solche Lage gegeben, dass durch B ein scharfes Bild des Spaltes auf dem Analysatordiaphragma E entworfen wird. Besonderer Wert wurde auf das Verschwinden der schwarzen Trennungslinie im dreiteiligen Gesichtsfelde gelegt, die durch Beugung der Lichtstrahlen an der Kante D des Halbprismas entsteht[3]). Während sie bei Beleuchtung ohne Monochromator verschwunden war, trat sie wieder hervor, wenn das Licht den Monochromator durchsetzte. Man kann sie nun nach SCHÖNROCK zum Verschwinden bringen, indem man der Lichtquelle senkrecht zur Trennungslinie[4]) eine möglichst grosse Ausdehnung gibt, d. h. den Monochromatorspalt genügend lang macht. Es ergab sich aber, dass man auch zum Ziel gelangt, wenn man Polarimeter, Monochromator, Kondensor S und Lichtquelle in horizontaler Richtung möglichst gut justiert. Das hat den Vorteil, dass man dann auf dem Monochromatorspalt durch die Kondensorlinse kein vergrössertes Bild mehr zu entwerfen braucht, wie SCHÖNROCK vorschlägt, wodurch an Helligkeit des Gesichtsfeldes gewonnen wird. Beobachtet wurde bei konstantem Halbschattenwinkel von 8°.



Als Lichtquellen dienten sowohl eine Hg-Bogenlampe, von der nur die grüne Linie ($\lambda = 546{\cdot}1\ \mu\mu$) benutzt wurde, wie eine Kohle-Bogenlampe. Die wirksame Wellenlänge des verwendeten Lichts

[1]) O. SCHÖNROCK, Handbuch der Physik, Bd. XIX. [2]) O. SCHÖNROCK, Handbuch der Physik, Bd. XIX, S. 759. [3]) O. SCHÖNROCK, Handbuch der Physik, Bd. XIX, S. 749, siehe auch E. BRODHUN und O. SCHÖNROCK, Z. Instrumentenk. **24**, 70. 1904. [4]) In unserem Falle stand sie horizontal.

wurde mit einer sehr homogenen Quarzplatte bestimmt, da die Rotationsdispersion des Quarzes sehr genau bekannt ist und von der Wellenlänge stark abhängt. Ihre genaue Dicke konnte im Messlaboratorium der hiesigen Unionwerft zu 3·2395 mm bestimmt werden.

Es gilt für die Rotationsdispersion des Quarzes[1])

$$[\alpha]_{20} = \frac{11{\cdot}6064}{\lambda^2 - 0{\cdot}010627} + \frac{13{\cdot}42}{\lambda^2 - 78{\cdot}22} - \frac{4{\cdot}3685}{\lambda^2},$$

woraus die verwendete Wellenlänge λ berechnet werden konnte. Zur Kontrolle wurde die Drehung der Quarzplatte für die grüne Quecksilberlinie und für die gelbe *Na*-Linie bestimmt. Es ergab sich für $\lambda = 546{\cdot}1\ \mu\mu$ und $t = 20°$ für $[\alpha] = 25{\cdot}559$, während Schönrock als Mittelwert für verschiedene Quarzsorten angibt $[\alpha] = 25{\cdot}536$.

Um Beobachtungen auch unterhalb des Taupunktes, wobei die Deckgläser an den Enden des Beobachtungsrohres durch den sich kondensierenden Wasserdampf der Luft beschlagen würden, ausführen zu können, wurden die Schraubenverschlusskapseln, mittels derer die Deckgläser an die Enden des Rohres gedrückt werden, wie auf nebenstehender Zeichnung ersichtlich, verändert. Auf die Öffnung des eigentlichen Schraubenverschlusses, der dick gezeichnet ist, wurde ein zylinderförmiges Rohr von etwa 4 cm Länge aufgelötet (gestrichelt gezeichnet), das aus feinmaschigem Draht bestand. Ein entsprechender Zylinder aus Glas wurde aussen auf der Verschlusskapsel durch Siegellack befestigt. Der Zwischenraum zwischen Glaszylinder und Drahtzylinder wurde mit Calciumchlorid ausgefüllt und konnte mit einem Deckel, der nicht mit eingezeichnet ist, verschlossen werden. Es wurde also hierdurch vermieden, noch weitere Glasplatten als Verschlüsse anzubringen. Der von Calciumchlorid umgebene Luftweg von etwa 4 cm Länge vor dem Deckgläschen reichte vollkommen aus, den Wasserdampf der Luft zu absorbieren, so dass die Beobachtungen ungestört unterhalb des Taupunktes ausgeführt werden konnten.

Jeder gemessene Drehwinkel stellt das Mittel aus mindestens sechs Ablesungen dar. Teilweise wurden für einen Wert 15 bis 20 Einstellungen gemacht. Der mittlere Fehler der Ablesungen beträgt etwa $\pm\ 0{\cdot}02°$.

Das Beobachtungsrohr selbst befand sich in einem Messingmantel, der für Wasserumspülung eingerichtet war. Er wurde zur besseren Wärmeisolierung mit einer mehrfachen Schicht von Asbestpappe und

[1]) O. Schönrock, Handbuch der Physik, Bd. XIX, S. 721.

Asbestschnur umgeben. Die Heizflüssigkeit wurde mittels Zentrifugalpumpen aus Thermostaten mit möglichster Geschwindigkeit durch das Rohr gepumpt. Die Temperatur wurde vor und nach der Messung im Innern der zu untersuchenden Flüssigkeit kontrolliert. Um bei verschiedenen Temperaturen messen zu können, wurden zwei Thermostaten und ein drittes Gefäss, das Eiswasser enthielt, verwendet. Die Thermostaten wurden durch Tauchsieder elektrisch geheizt. Die selbsttätige Unterbrechung (Toluolthermoregulator und Relais) wurden von der Firma Goetze-Leipzig bezogen bzw. selbst angefertigt. Wenn man durch einen vor dem Heizkörper liegenden passend gewählten Widerstand das für gute Temperaturkonstanz schädliche Nachheizen des Tauchsieders möglichst vermindert und für kräftiges Umrühren des Wassers in den Thermostaten Sorge trägt, ist es leicht, die Temperatur auf 0·03 bis 0·05° konstant zu halten. Voraussetzung ist allerdings, dass der Thermostat, wie die Zu- und Ableitungsröhren gegen Wärmeabgabe geschützt sind und die Quecksilberoberfläche des Thermoregulators vor Verschmutzung bewahrt wird.

Von den gleichen Thermostaten wurde ferner ein Refraktometer nach PULFRICH zur Messung der Brechungsindizes, die für die drei Wasserstofflinien H_α, H_β und H_γ und die gelbe Na-Linie bestimmt wurden, mit Wasserheizung gespeist. Da dieser Apparat aber zur Messung leicht flüchtiger Lösungen nicht eingerichtet ist — der Heizkörper taucht bekanntlich in einen offenen Glastrog, in dem sich die zu messende Flüssigkeit befindet — wurde ein sorgfältig behandelter Korkring über den Heizkörper gezogen, der nach dem Einfüllen der Flüssigkeit den Glastrog verschloss, ohne dass der Korken mit der zu untersuchenden Substanz in Berührung kam. Auch nach halbstündigem Stehen konnte bei CS_2-Lösungen keine Änderung des Brechungsindex festgestellt werden, so dass Verdunstung des Lösungsmittels nur noch während des Einfüllens in Frage kommen konnte. Wenn man auch durch schnelles Arbeiten diesen Fehler erheblich vermindern kann, so bleibt doch hierdurch eine gewisse Unsicherheit besonders bei leichtflüchtigen Stoffen bestehen. Die Genauigkeit der Messung beträgt 0·1 $^0/_{00}$.

Die Bestimmung der Dichten erfolgte in einem besonderen Thermostaten mit einem Pyknometer von etwa 25 cm^3. Die Genauigkeit derselben beträgt etwa $^1/_3$ $^0/_{00}$. Hierbei ist nicht der Fehler mit eingerechnet, der dadurch entsteht, dass sämtliche Substanzen Luft gelöst enthalten. Die Lösungen wurden nach Gewichtsprozenten in einem Messkolben von 100 cm^3 Inhalt hergestellt.

III. Reinigungsmethoden der verwandten Chemikalien.

Bevor auf die Resultate der Messungen eingegangen wird, seien die Reinigungsmethoden der verwendeten Chemikalien angegeben.

d-Limonen und *l*-Menthon wurden von Schimmel & Co., Miltitz bei Leipzig, die Lösungsmittel als reinste Präparate von Kahlbaum bezogen.

Limonen wurde mehrmals im Vakuum über *Na* bei 8 bis 10 mm Druck im CO_2-Strom destilliert und wurde sofort nach der Destillation verbraucht.

Menthon wurde ebenfalls des öfteren im Vakuum im CO_2-Strom bei 8 bis 10 mm Druck destilliert. Trotz dreimaliger Bestellung gelang es nicht, von der Firma Schimmel ein höher drehendes Präparat zu erhalten. Nun finden zwar Donle und Volkert (loc. cit.) an einem Menthon, das über die Bisulfitverbindung gereinigt ist — also reiner sein dürfte — sowohl eine andere Lage des Maximums der Absorptionsbande als auch eine grössere Verschiebung desselben in der alkoholischen Lösung gegenüber der Heptanlösung. Diese Abweichungen sind aber zu erwarten, da die Verminderung der Drehung des Menthons durch teilweisen Übergang in die Enolform erklärt wird. Da nun aber das Moment, das ja innerhalb der Fehlergrenzen mit den Messungen von Donle und Volkert gut übereinstimmt, wie die Absorption und die Drehung an derselben Substanz gemessen worden sind, dürften Vergleiche durchaus zulässig sein. Wir werden bei der Diskussion der Drehungsmessungen noch auf diese Frage zurückkommen, da auch noch Messungen an einem wesentlich höher drehenden Menthon gemacht worden sind. Die Drehung der von mir des öfteren destillierten und unter CO_2 aufbewahrten Präparate blieb auch nach mehreren Wochen konstant.

Heptan wurde von Kahlbaum und von Schuchhardt bezogen. Beide Präparate wurden 14 Tage lang mit Schwefelsäuremonohydrat, das täglich erneuert wurde, geschüttelt, mit Wasser und *KOH* behandelt, über $CaCl_2$ einen Tag stehen gelassen und abdestilliert. Trotzdem beide Präparate einen etwas verschiedenen Brechungsindex hatten, war ihr Verhalten als Lösungsmittel für drehende Substanzen merklich das gleiche.

Methylalkohol wurde über Magnesiumspänen gekocht und abdestilliert.

Äthylalkohol und Propylalkohol wurden einen Tag über Kalk gekocht (250 g pro Liter) und abdestilliert. Dann einen Tag über

Calciumspänen (1 g pro Liter) gekocht, abdestilliert und über Sulfanilsäure abdestilliert.

Tetrachlorkohlenstoff wurde mit alkoholischem KOH von CS_2 befreit, über K_2CO_3 getrocknet, zweimal destilliert.

Schwefelkohlenstoff wurde mit Hg geschüttelt. Dann wurde P_2O_5 eingetragen bis es pulvrig blieb und abdestilliert.

Aceton wurde 3 Stunden über $KMnO_4$ gekocht, mehrere Tage über K_2CO_3 stehen gelassen und abdestilliert.

Benzol wurde mehrmals destilliert.

Cyclohexanon wurde im Vakuum destilliert.

Eine Reinigungsvorschrift von Nitrobenzol siehe bei HEHLGANS[1]).

IV. Messungen an Limonen.

Das erste Ziel der Arbeit bestand darin, den bereits gezeigten Vorzug[2]) der BORN-GANSschen Theorie noch weiterhin zu prüfen. Zu diesem Zweck mussten also Messungen an einem Stoff ausgeführt werden, der ein möglichst kleines Moment besitzt und dessen Moleküle möglichst wenig deformierbar sind, dessen Eigenwellenlänge in verschiedenen Lösungsmitteln, also eine möglichst geringe Verschiebung erfährt. Hier wären somit die Voraussetzungen der BORN-GANSschen Theorie am besten erfüllt, so dass der Ausdruck $\frac{[\alpha]}{n^2+2}$ sich als unabhängig von der Konzentration und vom Lösungsmittel erweisen sollte. Zu diesem Zweck wurden Messungen an Limonen ausgeführt. In der Tabelle 3 sind für die Wellenlänge $\lambda = 546{\cdot}1\ \mu\mu$ die beobachteten Werte für $[\alpha]$ und $\frac{[\alpha]}{n^2+2}$ miteinander verglichen. Tatsächlich ist die Drehung von der reinen Substanz (100 %) angefangen bis zu sehr kleinen Konzentrationen gemessen worden. Um Raum zu sparen, soll aber hier wie im folgenden einfach die Vermehrung oder Verminderung der Drehung einer verdünnten Lösung von der Volumenkonzentration q gegenüber der des reinen Limonens in Prozenten angegeben werden.

Besonders auffällig ist die Unabhängigkeit von $\Delta \frac{[\alpha]}{n^2+2}$ von der Konzentration im Gegensatz zu $\Delta\,[\alpha]$ bei den Alkoholmessungen, was übrigens aus den Absorptionsmessungen erwartet werden konnte, wo sich ja auch die geringe Einwirkung des CH_3OH auf die Absorptionsbande des Limonens ergeben hatte.

[1]) HEHLGANS, Physikal. Z. **30**, 942. 1929. [2]) K. L. WOLF und H. VOLKMANN, loc. cit.

Tabelle 3.

	q	$\Delta[\alpha]$ in Prozent	$\Delta\frac{[\alpha]}{n^2+2}$ in Prozent
Limonen in Heptan	2·404	− 3·7	+ 1·6
„ „ CH_3OH	2·2692	− 8·77	− 0·1
„ „ C_2H_5OH	1·3398	− 7·92	+ 0·1
„ „ C_3H_7OH	1·9971	− 6·47	+ 0·23
„ „ $(CH_3)_2CO$	3·5382	− 6·1	+ 1·5[1]
„ „ C_6H_6	2·3436	+ 0·3	− 2·1
„ „ CCl_4	2·9731	− 5·61	− 4·87
„ „ CS_2	3·9065	+ 0·7	− 8
„ „ $C_6H_5NO_2$	5·9233	+ 9·3	+ 3·56
„ „ Monobromnaphthalin[2]	10·00	+ 7·4	− 2·7

Die sehr geringen Abweichungen in den Heptan- und Alkohollösungen beweisen — ebenso wie die Resultate der Absorptionsspektroskopie — die schwachen Kräfte zwischen den Limonenmolekülen untereinander in der reinen Flüssigkeit, ebenso wie die geringe Einwirkung der erwähnten Lösungsmittel auf jene Moleküle (siehe auch Fig. 2).

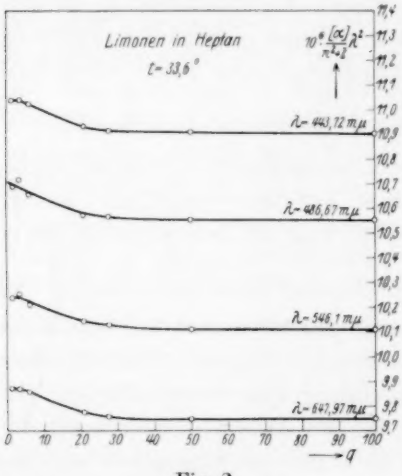


Fig. 2.

Ähnlich günstig ist der Verlauf bei den in Tabelle 4 angegebenen Stoffen.

Die mit * versehenen Lösungen geben die Verminderung der Drehung gegenüber einer etwa 40 % igen Lösung in Prozenten an, während die anderen die Verminderung bzw. Erhöhung der Drehung gegenüber einer 50 % igen Lösung bedeuten.

Auffallend dürfte aber wohl die wenig gute Übereinstimmung bei CCl_4 und CS_2 als Lösungsmittel sein, da man gerade bei diesen Stoffen

[1]) Bei K. L. Wolf und H. Volkmann (loc. cit.) ist für die 10 % ige Lösung eine Erhöhung von 4·3 % angegeben. Der hier angegebene Wert dürfte als der genauere angesehen werden, da die Drehung für 8 verschiedene Konzentrationen bestimmt worden ist. [2]) Dieser Wert ist der Arbeit K. L. Wolf und H. Volkmann (loc. cit.) entnommen, wo auch noch weitere Beispiele angegeben sind.

Tabelle 4.

	q	λ $\mu\mu$	$\Delta[\alpha]$	$\Delta\frac{[\alpha]}{n^2+2}$
Campher in $(CH_3)_2CO$ [1]	10·00	546	— 4·34	— 1·1
„ „ $CH_3COOC_2H_5$ [2] . . .	7·998	589	— 2·6	0·29
Bromcampher in $(CH_3)_2CO$ [1] . . .	10·00	546	— 3·1	+ 0·3
„ „ $CH_3COOC_2H_5$* [2]	3·991	589	— 2·2	+ 0·5
Borneol in C_2H_5OH* [2].	4·2	589	— 3·5	— 1

ohne Moment, wenn auch von sehr starker Polarisierbarkeit pro Volumeneinheit, gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung erwarten sollte, zumal CCl_4 sich absorptionsspektroskopisch, vielfach ähnlich verhält wie das indifferente Heptan. Nun ist dies aber bei CCl_4 kein einzig dastehender Fall. Zieht man zunächst die Limonenmessungen in $CHCl_3$, wie sie von KREMERS[3]) ausgeführt wurden, heran, so ergibt sich für die Drehung einer 20 % igen Lösung eine Verminderung gegenüber der 100 % igen um etwa 4 %, also ein ganz ähnliches Verhalten wie bei CCl_4. Auch bei Messungen W. LEITHES[4]) an Pipekolin und Phenyläthylamin kann man feststellen, dass zuweilen solche Ähnlichkeit der Wirkung des CCl_4 und $CHCl_3$ vorhanden ist, trotzdem dieser Stoff ein ziemlich grosses Moment hat, jener, wie gesagt, keins. Auch in der Absorptionsspektroskopie haben sich Fälle ergeben, die auf eine aussergewöhnliche Wirksamkeit des CCl_4 schliessen lassen. So findet SCHEIBE[5]) bei seinen Messungen an Hexamethylbenzol — also auch an einem Kohlenwasserstoff — dass durch CCl_4 als Lösungsmittel eine starke Verschiebung der Eigenwellenlänge gegenüber der Hexanlösung hervorgerufen wird, während auch hier CH_3OH keine Wirkung ausübt. Auch KLINGSTEDT[6]) findet bei seinen Messungen an Anilin und *p*-Toluidin einen wesentlich grösseren Einfluss des CCl_4 im Vergleich zum Hexan[7]).

Bezüglich des Dispersionsverhaltens in verschiedenen Lösungsmitteln ist folgendes zu bemerken. Während bei den Limonenmessungen in Heptan keine Änderung der Abweichungen der Drehungs-

[1]) Berechnet nach P. WETTERFORS, Diss. Uppsala 1922. [2]) Berechnet nach D. A. PEACOCK, J. chem. Soc. London **105**, 2782. 1914. **107**, 1547. 1915. [3]) KREMERS, Am. chem. J. **17**, 692. 1895. [4]) W. LEITHES, Monatsh. Ch. **50**, 40. 1928. **51**, 381. 1929. [5]) SCHEIBE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 2618. 1926. [6]) F. W. KLINGSTEDT, Z. physikal. Ch. (B) **1**, 78. 1928. [7]) In diesem Zusammenhang sei daran erinnert, dass eine Molekülverbindung zwischen CCl_4 und C_6H_6 von E. BAUD (Ann. Chim. (8) **29**, 136. 1913) gefunden wurde.

werte mit der Wellenlänge festzustellen war und solche auch bei den meisten übrigen Lösungsmitteln nicht zu erkennen sind, ergeben sich solche Änderungen, wenn Benzol und Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel gewählt werden. Diese Abweichungen gegenüber der 100 % igen Lösung betragen bei C_6H_6 ($q = 2{\cdot}3\,\%$):

$$\lambda = 647{\cdot}97\ \mu\mu\ \ 1{\cdot}65\,\%, \quad \lambda = 445{\cdot}15\ \mu\mu\ \ 3{\cdot}1\,\%,$$

bei CS_2 ($q = 2{\cdot}2\,\%$):

$$\lambda = 643{\cdot}97\ \mu\mu\ \ 7{\cdot}25\,\%, \quad \lambda = 443{\cdot}72\ \mu\mu\ \ 9{\cdot}6\,\%.$$

Dieses sind nun aber gerade diejenigen der von mir untersuchten Stoffe, die bereits im langwelligsten Ultraviolett Eigenschwingungen besitzen. Man wird deshalb hier Kräfte zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff vermuten müssen.

Die Refraktion zeigt aber in allen diesen Fällen wesentlich bessere Übereinstimmung. Besonders auffällig wird dieses auch noch, wenn wir die Temperaturabhängigkeit der Refraktion[1]) mit der des Ausdrucks $\frac{[\alpha]}{n^2+2}$ vergleichen. Es ergibt sich nämlich für das reine Limonen bei einer Änderung der Temperatur von $t = 0{\cdot}6°$ bis $t = 43{\cdot}2°$ für $\lambda = 546\ \mu\mu$ eine Erniedrigung der Drehung um 4·3 %, während die Refraktion unverändert bleibt. Hier zeigt sich also, dass die Drehung im Vergleich zur Brechung äusseren Einflüssen gegenüber viel empfindlicher ist, was sich aber zwanglos erklären lässt, weil für die Zirkularpolarisation die Asymmetrien im Molekül massgeblich sind.

Es ergibt sich aber noch ein weiterer Unterschied zwischen Refraktion und Drehung. Versucht man nämlich, jede dieser beiden durch eine einzige Eigenschwingung darzustellen, so ist dies sowohl für die Refraktion wie für die Rotation möglich (siehe Tabelle 5).

Tabelle 5.

λ	$\frac{[\alpha]}{n^2+2}$ gemessen	$\frac{[\alpha]}{n^2+2}$ berechnet	λ	$\frac{n^2-1}{n^2+2}$ gemessen	$\frac{n^2-1}{n^2+2}$ berechnet
6439·7	23·837	23·837	H_α	0·27870	0·27871
5461	34·397	34·397	H_β	0·28421	0·28421
4844·7	45·312	45·355	H_γ	0·28741	0·28741
4437·2	56·026	55·971	D	0·28031	0·28029

[1]) Vollkommen ist die Forderung der Unabhängigkeit von der Temperatur für den LORENTZ-LORENZschen Ausdruck auch nicht erfüllt, doch handelt es sich höchstens um Abweichungen um einige Einheiten der vierten Dezimale.

Diese Eigenwellenlänge ergibt sich für die Refraktion als $\lambda_0 =$ 998 Å, während man für diese bei der Rotation, bei der, wie aus der Bornschen Theorie folgt, nicht dieselbe wie bei der Refraktion herauszukommen braucht, da die hier errechnete Eigenwellenlänge in Wahrheit ein Mittelwert aus mehreren sein kann, $\lambda_0 = 1878{\cdot}7$ Å erhält. Der optische Schwerpunkt erscheint also für die Drehung ganz erheblich nach längeren Wellenlängen verschoben. Genau die analogen Resultate ergeben sich — und das sei hier gleich vorweg genommen — für Menthon. Hier erhält man bei der Refraktion für den optischen Schwerpunkt der Absorptionsfrequenzen $\lambda_0 = 888{\cdot}9$ Å, während dieser bei der Drehung ($\lambda_0 = 1792$ Å) wieder sehr viel weiter nach dem Roten zu liegt.

Bei Veränderung der Eigenschwingung müsste sich also auch ein Einfluss der Eigenwellenlänge wesentlich stärker bemerkbar machen als bei der Refraktion. Nun hat Scheibe[1]) erst vor einiger Zeit darauf hingewiesen, dass sich die Absorptionsmaxima bei Änderung der Temperatur verschieben. Man könnte auf diese Weise also vielleicht in der wesentlich stärkeren Wirksamkeit der schwachen Banden des kurzwelligen Ultravioletts im Vergleich zu denen des langwelligeren Ultravioletts eine Erklärung für die starke Temperaturabhängigkeit der Rotation im Gegensatz zur Refraktion erblicken. Diese Anschauung erhält eine Bestätigung aus soeben erschienenen Messungen von W. Kuhn und E. Braun[2]). Diese geben auf Grund des Drehungsverlaufes im Innern der Absorptionsbande den Drehungsbeitrag derselben innerhalb und ausserhalb des Absorptionsgebietes an und finden z. B. bei der Azidobande des Azidopropionsäureesters, trotzdem diese nur den 10^{-5} Teil der gesamten optischen Absorption der Verbindung darstellt, dass diese Bande etwa 45 % zur optischen Drehung im Gelben beiträgt.

In diesem Zusammenhang erscheint es wünschenswert, weitere Messungen zur genaueren Prüfung der Born-Gansschen Theorie auszuführen. Als besonders geeignet dürften sich hierfür einige drehende Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe erweisen, bei denen geringe Beeinflussung sowohl untereinander als auch durch Lösungsmittel zu erwarten ist und deren Eigenschwingungen noch wesentlich weiter im Ultravioletten liegen dürften als die des Limonens.

---

[1]) Scheibe, Z. physikal. Ch. (B) **6**, 247. 1929. [2]) W. Kuhn und E. Braun, Z. physikal. Ch. (B) **8**, 296. 1930.

V. Messungen an Menthon.

Um den Einfluss des grösseren Dipolmomentes der drehenden Moleküle und der dadurch auftretenden stärkeren Kräfte besser beobachten zu können, wurden Messungen an Menthon vorgenommen. Vergleicht man jetzt, wie vorher beim Limonen, die beobachteten Werte für $\frac{[\alpha]}{n^2+2}$ und $[\alpha]$, so ergibt sich weder beim einen noch beim anderen Übereinstimmung mit der Theorie, wie aus Tabelle 6 ersichtlich, in der wieder die Vermehrung oder Verminderung der Drehung einer etwa 10 % igen Lösung gegenüber der Drehung des reinen Menthons in Prozenten angegeben ist[1]).

Tabelle 6.

	q	$\Delta[\alpha]$ in Prozent	$\Delta\frac{[\alpha]}{n^2+2}$ in Prozent
Menthon in Heptan	11·734	— 0·44	+ 3·2
„ „ CH_3OH	8·3098	— 21·6	— 15·2
„ „ $(CH_3)_2CO$	10·34	— 11·3	— 6·32
„ „ $(CH_3)_2CO + H_2O$	9·49	— 15·3	— 10·42
„ „ C_6H_6	12·224	— 39·3	— 21·9
„ „ CS_2	10·54	— 12·6	— 21·9
„ „ $C_6H_5NO_2$	10·946	— 7·51	— 13·4
„ „ $C_6H_{10}CO$	10·65	— 2·13	— 2·16

Fig. 3 zeigt zur Illustration den Einfluss der Wellenlänge, der Temperatur und der Konzentration bei Heptan als Lösungsmittel. Den sehr starken Einfluss des Lösungsmittels gibt die Nebeneinanderstellung für Heptan und CH_3OH in Fig. 4. Betrachten wir zunächst die Messungen in Heptan als Lösungsmittel. Die Kurven zeigen mit abnehmender Konzentration des drehenden Stoffes zunächst nur eine langsame Steigerung der Drehung, die erst bei geringeren Konzentrationen etwas grösser wird. Es ergibt sich für den Verlauf der Kurve bei Heptan als Lösungsmittel, eine starke Ähnlichkeit mit der von

[1]) Dasselbe ergibt sich auch bei der Umrechnung der in der Literatur angegebenen Messungen von a und n. Siehe P. Wetterfors, Diss. Uppsala 1922, A. Gumprich, Physikal. Z. **24**, 434. 1923, D. A. Peacock, J. chem. Soc. London **105**, 2782. 1914 und **107**, 1547. 1915, J. M. J. Golse, Thèse Bordeaux 1911, A. Krethlow, Z. wiss. Phot. **23**, 233. 1925, Kannonikoff, J. Russ. Ges. [chem.] **20**, 571, 686. 1888. **22**, 85. 1890. **23**, 367. 1891. Panormoff, J. Russ. Ges. [chem.] **26**, 193. 1894. **35**, 678. 1903.

F. O. Rice[1]) gemessenen Verschiebung der Absorptionsbande des Acetons in Abhängigkeit von der Konzentration. Es liegt daher auch hier die entsprechende Deutung auf der Hand. Die Entassoziation der

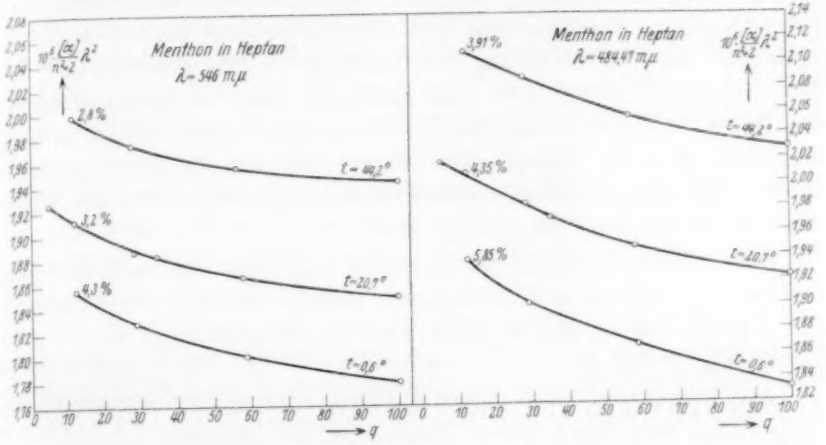


Fig. 3.

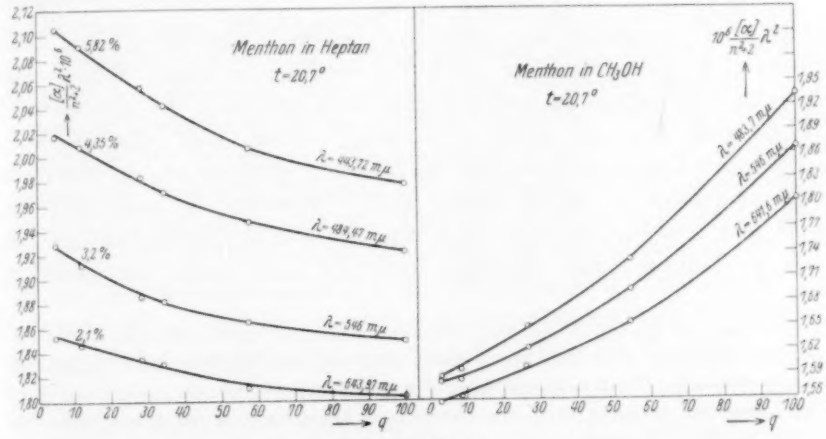


Fig. 4.

Menthonmoleküle geht mit abnehmender Konzentration sehr langsam vor sich und scheint erst bei sehr geringen Konzentrationen vollständig zu sein. In der verdünnten Heptanlösung haben wir dann wieder denjenigen Drehwert des Menthons zu erblicken, der dem der freien Mole-

[1]) F. O. Rice, J. Am. chem. Soc. **91**, 76. 1928.

küle am nächsten kommt, da hier die auf die einzelnen Moleküle einwirkenden Kräfte am geringsten sind. Der Drehwert des reinen Menthons ist also durch die gegenseitige deformierende Wirkung der Menthonmoleküle modifiziert, und zwar verursacht das elektrische Feld der *CO*-Gruppe des Menthons in seiner Einwirkung auf die Nachbarmoleküle eine Verminderung der Drehung[1]). Aus dem Verlauf der Molekularpolarisation kann man schliessen, dass im reinen Menthon die Moleküle in beträchtlichem Masse assoziiert sind. Es ist also zu erwarten, dass bei höherer Temperatur die Abweichungen geringer werden. Ein solcher Effekt ist auch tatsächlich vorhanden (siehe Fig. 3, wo diese in Prozent eingetragen sind).

Bei sämtlichen Menthonmessungen zeigt sich nun auch deutlich der nach Vorstehendem zu erwartende Einfluss der Eigenwellenlängen. Die Kurven zeigen alle im Roten kleinere Abweichungen als im Violetten (Fig. 3 und 4).

Die Refraktion zeigt diesen Einfluss aber nicht. Sie stimmt in allen Fällen wesentlich besser überein als die Drehung.

Würde man anstatt $\frac{[\alpha]}{n^2+2}$ nur $[\alpha]$ auf der Ordinate auftragen, so wäre ziffernmässig nun zwar eine bessere Übereinstimmung zwischen $[\alpha]$ im reinen Menthon und in der verdünnten Lösung vorhanden. Diese ist aber erstens nach dem vorher Gesagten gar nicht zu erwarten. Zweitens ist aber gar nicht zu erklären, warum z. B. auch noch in verdünnten Lösungen im Roten die Drehung geringer ist, im Violetten dagegen grösser ist als im reinen Stoff. Fernerhin ist auch nicht zu verstehen, warum $[\alpha]$ auch noch für die grüne Quecksilberlinie bei höheren Temperaturen zunächst abnimmt und dann erst ansteigt,

---

[1]) Dass infolge der Anlagerung mehrerer Moleküle aneinander eine Verminderung der Drehung auftreten kann, kann man rein schematisch leicht folgendermassen einsehen: Wenn sich ein Molekül von ⊢-Form mit einem zweiten derselben Form assoziiert, so kann z. B. eine solche ⊢⊣-Anlagerung in derselben Ebene bevorzugt werden. Es entsteht dann ein Gebilde höherer Symmetrie, so dass in diesem speziellen Falle keine Drehung resultieren würde. Tordiert man dagegen das zweite Molekül um seine horizontale Achse aus der Zeichenebene heraus, so würde wieder eine Drehung resultieren.

Es muss offen bleiben, ob man z. B. auf diese Weise die bei Verminderung der Temperatur auftretende Verminderung der Drehung des Camphers und die Erhöhung der Drehung des Fenchons, bei dem aus sterischen Gründen (CH_3-Gruppen!) die Anlagerung an die *CO*-Gruppe in derselben Ebene nicht möglich sein sollte, erklären kann (siehe unten).

während es bei tieferen Temperaturen gleich ansteigt. Alles dies fällt aber weg, wenn man an Stelle von $[\alpha]$ den von der BORN-GANSschen Theorie geforderten Ausdruck $\frac{[\alpha]}{n^2+2}$ bildet.

Nun war aber zu befürchten, dass das angegebene Verhalten des Menthons infolge des Gehaltes des Menthons an Enol verfälscht sei. Deshalb wurde eine kleine Menge wesentlich reineren Menthons — mit grösserer Drehung — durch oftmaliges Destillieren hergestellt, und mit diesem wurden die Versuche wiederholt. Es ergab sich im Roten gar keine Änderung der Abweichungen gegenüber dem unreineren Menthon. Für die anderen Wellenlängen waren dagegen kleine Differenzen in der Drehung vorhanden, sie betrugen aber nur $3^0/_{00}$ im Grünen bei einer etwa 10 % igen Lösung.

Die Analogie zu den Absorptionsmessungen lässt sich nun aber noch weiter zeigen. Für die Messungen in CH_3OH (Fig. 4) ergibt sich nämlich, dass bereits die ersten Mengen Alkohols eine starke Verminderung der Drehung hervorrufen. Diese Wirkung lässt dann aber nach und die Kurve strebt einem Grenzwert zu. Einen solchen Verlauf der Kurve fand F. O. RICE für Aceton in Wasser[1]). Für Aceton in CH_3OH liegen zwar keine Messungen der Verschiebung in Abhängigkeit von der Konzentration vor, doch kann man wohl nach unseren bisherigen Kenntnissen annehmen, dass der Verlauf der Kurve ähnlich dem in wässriger Lösung sein dürfte, nur dass eben die Wirkung in CH_3OH schwächer ist. Die starken Abweichungen, die sich in verdünnten Lösungen des Menthons gegenüber der Drehung des reinen Stoffes ergeben, sind danach also als eine Wirkung der OH-Gruppe des Lösungsmittels auf die Menthonmoleküle aufzufassen. Dafür, dass es sich hierbei um Assoziationen zwischen den Menthon- und Alkoholmolekülen handelt, spricht auch die starke Temperaturabhängigkeit der Drehung. Es ergibt sich nämlich für eine 8 % ige Lösung für $\lambda = 546{\cdot}1\ \mu\mu$

$t = \ 0{\cdot}6°$ $\quad 18{\cdot}8\,\%$.
$t = 20{\cdot}7°$ $\quad 15{\cdot}2\,\%$,
$t = 43{\cdot}6°$ $\quad 12{\cdot}6\,\%$.

Verminderung der Drehung im Verhältnis zu der des reinen Stoffes.

Ordnet man genau so, wie es SCHEIBE für die Absorptionsmessungen getan hat, die Drehwerte des Menthons in verschiedenen Lösungs-

[1]) F. O. RICE, J. Am. chem. Soc. **42**, 727. 1920.

mitteln in eine Reihe, so ergibt sich, dass auch hier der Drehwert in Heptan an einem Ende der Reihe steht (siehe Tabelle 6). Dieses Resultat ist nun durchaus nicht alleinstehend. Man kann z. B. aus den Messungen W. LEITHES[1]) an Pipekolin und Phenyläthylamin ersehen, dass bei Division von α durch n^2+2 auch hier die Drehung in Heptan immer am grössten wäre, während es für die spezifische Drehung nur annähernd erfüllt ist. Es braucht natürlich nicht der grösste Wert zu sein, sondern kann auch der kleinste sein, wie sich z. B. aus Messungen von LUCAS und BIQUARD[2]) an *l*-Fenchon ergibt. Diese finden nämlich für eine 2·5 % ige Lösung für $\lambda = 546\ \mu\mu$ in

	$[\alpha]$
C_6H_{12}	69·02
C_6H_6	93·54
CH_3COOH	82·60
$HCOOH$	104·04

bei $t = 19{\cdot}2°$, während sich für das reine Fenchon bei

$t = 17{\cdot}5°$	40°	80°
$[\alpha] = 77{\cdot}2$	75·33	71·98

ergibt[3]).

Es kehren sich also scheinbar hier sämtliche Verhältnisse um. Während z. B. C_6H_6 beim Menthon die Drehung verringerte, wird sie hier grösser, während bei Erhöhung der Temperatur die Drehung zunahm, nimmt sie hier ab.

Aus den niedrigeren Werten von $[\alpha]$ und $\frac{[\alpha]}{n^2+2}$ in Cyclohexan im Vergleich zum reinen Fenchon muss man schliessen, dass die Einwirkung der Fenchonmoleküle aufeinander in einer Erhöhung der Drehung besteht. Damit würde auch die Zunahme der Drehung mit abnehmender Temperatur übereinstimmen[4]). Im Gegensatz hierzu

[1]) W. LEITHE, Monatsh. Ch. **50**, 40. 1928. **51**, 381. 1929. **52**, 151. 1929. [2]) LUCAS und BIQUARD, C. r. **189**, Nr. 24, 1929. [3]) Durch Division von α durch n^2+2 würde die Drehung in Cyclohexan, das man wegen seiner geringen Polarisierbarkeit wohl an Stelle des Hexans verwenden kann, immer noch niedriger als die des Fenchons bleiben. [4]) Hierbei kommt natürlich ausser anderen Einflüssen, die man noch nicht übersehen kann, die Einwirkung der Eigenschwingung hinzu. Es wäre interessant zu wissen, ob sich hierbei nun auch die Eigenschwingung im Gegensatz zu sämtlichen anderen bisher gemessenen Ketonen in Heptan in Vergleich zum reinen Stoff nach längeren Wellen verschiebt. DONLE und VOLKERT geben bei ihren Messungen leider nur einen Wert für die Heptanlösung an.

verhält sich nun aber, was den Einfluss des Lösungsmittels und der Temperatur betrifft, der dem Fenchon isomere Campher ganz so wie Menthon. Auch die Eigenschwingung verschiebt sich im selben Sinne.

Von Campher liegen nun auch noch Messungen von n und $[\alpha]$ vor, bei denen als Lösungsmittel ausser CH_3OH noch C_2H_5OH, C_3H_7OH und $i\text{-}C_4H_9OH$ benutzt wurde. Die ersten drei der Reihe sind zum Teil mehrfach gemessen, und zwar von Golse, Wetterfors und Gumprich (loc. cit.). Sie zeigen ausgezeichnete Übereinstimmung (Fig. 5). $i\text{-}C_4H_9OH$ ist nur von Peacock, und zwar bei etwas höherer Temperatur, gemessen. Bei CH_3OH erkennt man deutlich den ähnlichen Verlauf der Kurve wie bei Menthon. Für die übrigen Alkohole ergibt sich nun eine systematische Verminderung der Wirkung auf die Drehung, trotzdem das Moment innerhalb der Alkoholreihe konstant bleibt. Das wird sich zum Teil durch die Abschirmung des Dipolfeldes durch die indifferenten CH_2-Gruppen erklären. Auch hier ergibt sich das entsprechende bei der Deutung der Absorptionsspektren, wo sich gezeigt hat, dass die Wirkung des Methylalkohols immer stärker ist als die der höheren Alkohole[1]).

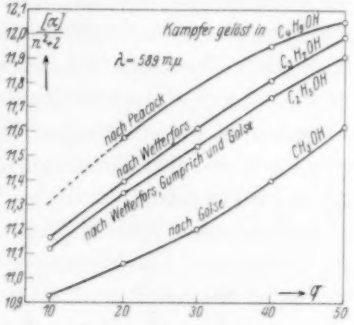


Fig. 5.

Nun hatte bereits K. L. Wolf[2]) in der Arbeit von Wetterfors an dessen Messungen von Campher in Aceton ein weiteres Beispiel gefunden, bei dem der Ausdruck $\frac{[\alpha]}{n^2+2}$ viel besser die Forderung der Unabhängigkeit von der Konzentration erfüllte als die spezifische Drehung. Bei genauerer Durchsicht der vorhandenen Literatur ergaben sich auch noch einige ähnliche Fälle, wo trotz des starken Moments sowohl des gelösten Stoffes als auch des Lösungsmittels die Abhängigkeit von der Konzentration sehr gering war, und zwar immer nur in den Fällen, bei denen sowohl beim Lösungsmittel, wie bei der drehenden Substanz die gleiche polare Gruppe vorhanden ist (siehe Tabelle 4).

[1]) Vgl. Scheibe und K. L. Wolf, loc. cit. [2]) K. L. Wolf und H. Volkmann, loc. cit., allerdings ohne eine Erklärung dafür zu geben.

Hieraus wäre also der Schluss zu ziehen, dass die molekularen Felder in diesen Stoffen sehr ähnlich sind, so dass das Lösungsmittel die drehenden Moleküle ähnlich deformiert, wie diese das bei der reinen Substanz untereinander tun. Dasselbe ergibt sich auch bei W. LEITHE an Pipekolin in Piperidin gelöst, worauf dieser ebenfalls aufmerksam macht.

Um Lösungsmittel zu finden, die dem Menthon gegenüber sich ähnlich verhalten, wie in den eben erwähnten Beispielen, wurden Messungen in Aceton und Cyclohexanon als Lösungsmittel vorgenommen. Die Verminderung der Drehung in der 10%igen gegenüber der 100%igen[1]) Lösung beträgt nur 6% bzw. 2% gegenüber 15% bei CH_3OH, um ein Beispiel anzuführen. Diese Lösungsmittel haben also die verlangte Eigenschaft, annähernd gleiche Kräfte zu erzeugen wie die Menthonmoleküle selbst. Diese Verminderung war aber zu erwarten, weil die Verschiebung der Absorptionsbande des Cyclohexanons[2]) in Heptan etwas grösser ist als die des Menthons in demselben Lösungsmittel gegenüber der Lage beim reinen Stoff, während Menthon und Cyclohexanon sonst ausserordentlich ähnlich sind und dasselbe Moment haben.

Nach unseren bisherigen Ergebnissen aus den Messungen von Menthon in Heptan besteht die Wirkung der *CO*-Gruppe aber in einer Verminderung der Drehung des Menthons. Die stärkere Wirksamkeit der *CO*-Gruppe des Cyclohexanons liess also danach bereits auf eine Verminderung der Drehung des Menthons in der Cyclohexanonlösung schliessen.

Es mag nun sehr fraglich erscheinen, ob man das Aceton noch in den Kreis dieser Betrachtungen einschliessen kann. Wenn dieses zwar auch das gleiche Moment wie Menthon und Cyclohexanon hat, so können doch durch die Ringbildung bei diesen ganz andere Verhältnisse auftreten. Da aber die Ringe bei Menthon und Cyclohexanon gesättigt und spannungsfrei sind, so kann man vielleicht doch auch hier noch versuchen, die Grösse der Verschiebung der Absorptionsbande als Mass für die Grösse der Beeinflussung zu betrachten[3]). Sie

[1]) Bei Campher usw. (siehe Tabelle 4) bezogen sich die Abweichungen auf die 50%ige Lösung als Ausgangspunkt (aus Gründen der Löslichkeit). Das muss bei Beurteilung der obigen Resultate im Auge behalten werden. [2]) Siehe bei K. L. WOLF, DONLE und VOLKERT, loc. cit. [3]) Cyclohexan, das sich ja ganz ähnlich wie die Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe verhält, ist nach unseren bisherigen Kenntnissen sehr wenig deformierbar.

ist nun beim Aceton noch grösser als bei Menthon und Cyclohexanon. Wir sollten danach beim Lösen des Menthons in Aceton eine noch grössere Verminderung der Drehung erhalten als bei der Cyclohexanonlösung, wie es auch der Fall ist[1]).

Aus Messungen von MEERWEIN und BURNELEIT[2]) über die Einwirkung von Aceton auf Diazomethan ist nun bekannt, dass Aceton bei Zusatz von Katalysatoren wie CH_3OH oder H_2O eine wesentlich stärkere Wirksamkeit besitzt. Diese Aktivierung wird von diesen so gedeutet, dass Aceton und H_2O-Komplexe eines grösseren Moments bilden, und dass infolge der von diesen ausgehenden grösseren Kräfte die Reaktion erheblich beschleunigt wird. Man sollte danach auch bei Wasserzusatz in Menthon-Acetonlösungen erwarten, dass die wohl auch hier anzunehmenden Komplexe Aceton=Wasser—Menthon ist ja in H_2O allein unlöslich — eine wesentlich stärkere Wirkung auf die Menthonmoleküle ausüben als das Aceton allein. Die sich bei gleichen Wasserzusätzen wie bei den MEERWEINschen Versuchen von 10 bis 15% Wasser ergebenden starken Verminderungen der Drehung sind aus Tabelle 6 deutlich ersichtlich.

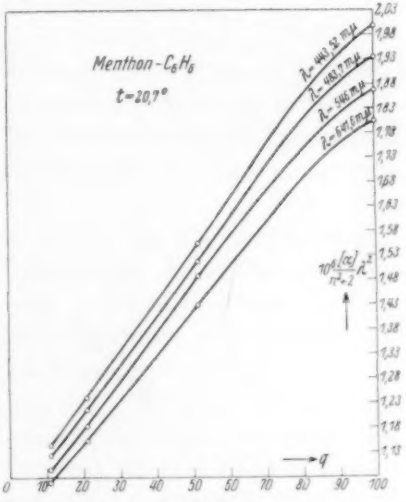


Fig. 6.

Ausserordentlich stark ist die Wirkung des Benzols auf Menthon (siehe Fig. 6). Hier hat nun auch bereits K. L. WOLF darauf hingewiesen, dass man in diesem Fall vielleicht auf stabile, wenn auch nicht isolierbare Molekülverbindungen zwischen *l*-Menthon und C_6H_6-Molekülen schliessen könnte. Es wurde daher die Temperaturabhängigkeit dieser Lösungen untersucht, die sich als sehr stark erwies. Es ergaben sich für eine 10%ige Lösung folgende Verminderungen der Drehung im Vergleich zu der des reinen Menthon für $\lambda = 546\ \mu\mu$

[1]) Es mag fraglich erscheinen, ob solche Überlegungen auch nur annähernde qualitative Gültigkeit beanspruchen können, da unsere Kenntnisse über das molekulare Feld viel zu gering sind. [2]) H. MEERWEIN und BURNELEIT, Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 1840. 1928.

für $t = 0{\cdot}6°$ $45{\cdot}8\,\%$
„ $t = 20{\cdot}7°$ $41{\cdot}2\,\%$
„ $t = 43{\cdot}6°$ $36{\cdot}9\,\%$

Einen ähnlichen fast linearen Verlauf der Kurven findet man auch bei Lösungen von Campher und Bromcampher in Benzol, Toluol[1]) und Chlorbenzol[2]).

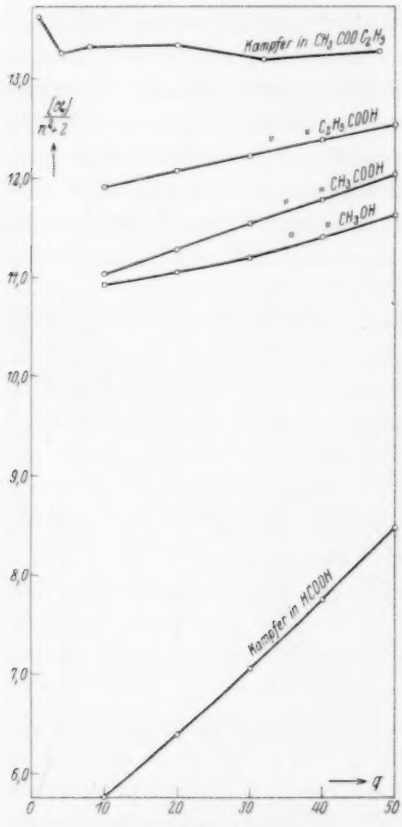


Fig. 7.

Schliesslich sollen noch einige Drehwerte in verschiedenen Säuren als Lösungsmittel diskutiert werden.

In Fig. 7 sind die Werte einer Messreihe von $\frac{[\alpha]}{n^2+2}$ von Campher, der in den ersten Gliedern der Fettsäurereihe gelöst ist, nach J. M. Golse aufgetragen, während zum Vergleich noch einmal Campher in $CH_3COOC_2H_5$ — allerdings von Peacock gemessen — und Campher in CH_3OH eingetragen ist. Man sieht auch hier wieder die schwächere Wirkung der höheren Glieder einer homologen Reihe. Ausserordentlich auffällig aber sind die grossen Abweichungen von über 100 % bei der Ameisensäure. Hier muss man sich nun fragen, ob man diese Verminderung der Drehung allein durch die Wirksamkeit der Dipole des Lösungsmittels erklären kann, denn die Moleküle der Ameisensäure sind bereits wesentlich stärker dissoziiert als die der Essigsäure; es könnte also die wesentlich grössere deformierende Wirkung der Ionenfelder in Frage kommen, wenn sich auch wohl zunächst die Frage wird erheben müssen, ob wir es nicht hier bereits mit chemischen Wirkungen des Lösungsmittels zu tun haben. Nach unseren bis-

[1]) Siehe bei P. Wetterfors und A. Gumprich, loc. cit. [2]) Siehe bei Peacock, loc. cit.

herigen Kenntnissen können wir vielleicht doch auch hier mehr oder weniger stabile Molekülverbindungen (Solvate) vermuten. Auch bei dem beständigeren Isomer des Camphers, dem Fenchon, liegen Messungen in Säuren[1]) vor. Die Wirkung der Ameisensäure ist bereits S. 182 erwähnt worden. Noch stärker wirken Phosphorsäure und Schwefelsäure, bei denen sich für eine 2·5 % ige Lösung für $\lambda = 546\ \mu\mu$ bei $t = 19{\cdot}2°$, für $[\alpha] = 126°$ und 185° ergibt, während die Drehung des reinen Fenchons 77° beträgt. Bereits WALLACH nimmt hier z. B. die „Bildung einer losen Additionsverbindung an".

Zusammenfassung.

Es wird auf Grund der BORN-GANSschen Theorie ein Ausdruck für die natürliche optische Aktivität diskutiert, dem für die Drehung dieselbe Bedeutung zukommt, wie dem LORENTZ-LORENZschen Gesetz für die Brechung.

Da die drehenden Moleküle des Limonens wenig durch geeignete Lösungsmittel deformiert werden — worauf aus Messung des Dipolmoments und der Verschiebung der Ultraviolettabsorption geschlossen wird —, bestätigen die Drehungsmessungen die BORN-GANSSche Theorie.

Abweichungen von dieser Theorie werden auf die wechselseitigen Kräfte zwischen den Molekülen zurückgeführt. Es ergibt sich aber in allen Fällen eine wesentlich bessere Übereinstimmung bei der Refraktion als bei der Drehung. Diese Tatsache wird erstens auf eine stärkere Wirkung der schwachen Eigenschwingungen im langwelligeren Ultraviolett auf die Drehung zurückgeführt, wie sich aus der Berechnung des optischen Schwerpunkts der Eigenwellenlänge für Drehung und Refraktion ergibt. Zweitens aber wird darauf hingewiesen, dass die Rotation viel empfindlicher äusseren Einflüssen gegenüber sein muss als die Refraktion, weil für die Drehung die Asymmetrien im Molekül massgeblich sind.

Um die zwischen den Molekülen wirkenden Kräfte studieren zu können, werden Messungen an Menthon vorgenommen, dessen Moment und dessen Absorptionskurve im Ultravioletten angegeben werden. Es ergeben sich unter der Annahme, dass die Drehung in der verdünnten Heptanlösung der Drehung des freien Menthonmoleküls verhältnismässig am nächsten kommt, starke Ähnlichkeiten zu den Be-

[1]) LUCAS und BIQUARD, loc. cit.

funden der Absorptionsspektroskopie, sowohl im Verlauf der Kurven in Abhängigkeit von der Konzentration und in der Wirkung homologer Reihen des Lösungsmittels, als auch in der Grösse und Richtung der Beeinflussung.

Übereinstimmung mit der BORN-GANSschen Theorie, wenn das Lösungsmittel dem drehenden Stoff ähnlich ist (Lösungsmittel und gelöster Stoff haben dasselbe Moment und die gleiche polare Gruppe), wird auf die Wirkung von ähnlichen Feldern zurückgeführt. Es ergibt sich ferner eine gewisse Analogie zu den MEERWEINschen Versuchen betreffs Aktivierung des Acetons durch Zusatz von H_2O.

Zum Schluss wird die Frage der stärkeren Wirksamkeit von Säuren als Lösungsmittel infolge des stärkeren elektrischen Feldes der Ionen diskutiert.

Die Anregung zu dieser Arbeit ging von Herrn Prof. R. GANS aus. Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer für seine ständig fördernde Hilfe und seine wohlwollende Unterstützung beim Fortgang der Arbeit meinen ergebensten Dank auszusprechen. Für eine Reihe wertvoller Ratschläge bin ich ferner Herrn Dr. H. A. STUART und Herrn Prof. K. L. WOLF zu Dank verpflichtet.

Königsberg, Pr., II. Physikalisches Institut.

Zur Bestimmung von Dissoziationswärmen aus Prädissoziationsspektren und die Dissoziationswärme von O_2.

Von

Gerhard Herzberg.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 19. 9. 30.)

Die Diskrepanz zwischen dem aus Prädissoziationsspektren des NO_2 und SO_2 erhaltenen Wert für die Dissoziationswärme des Sauerstoffs und dem Wert, der sich nach der Analyse des O-Atomspektrums von FRERICHS ergibt, wird dadurch erklärt, dass die langwellige Grenze der Diffusität in den betreffenden Bandenserien des NO_2 bzw SO_2 einer Dissoziation des Moleküls mit beträchtlicher kinetischer Energie entspricht und nicht dem Beginn des sich überlagernden kontinuierlichen Termspektrums. Der FRERICHSche Wert für die Dissoziationswärme von O_2 5·09 Volt (117·3 kcal) ist also der richtige. Daraus folgt für die Abtrennungsarbeit des ersten O-Atoms von NO_2 71·5 kcal (3·1 Volt). Die langwelligen Grenzen der Prädissoziationsspektren liefern also nur die oberen Grenzen für Dissoziationswärmen. Die wahren Werte können beträchtlich niedriger liegen.

Wie HENRI zuerst gefunden hat, treten in diskreten Absorptionsbandenspektren zuweilen Gebiete auf, in denen die Banden diffus sind. Nach BONHOEFFER und FARKAS[1]) und KRONIG[2]) hängt dies damit zusammen, dass die entsprechenden Terme des oberen Zustandes von einem kontinuierlichen Termspektrum überlagert werden, in das strahlungslose Übergänge von dem diskreten Termspektrum aus (ähnlich dem AUGEREffekt) stattfinden. Diese führen zu einer Dissoziation des Moleküls und machen durch die Verringerung der Lebensdauer die Linien diffus. Man hat zunächst angenommen, dass der Beginn der Diffusität, der immer ziemlich scharf ist, dem Beginn des sich überlagernden kontinuierlichen Termspektrums entspricht, dass man also aus der Prädissoziationsgrenze die Dissoziationswärme des Moleküls, sei es in normale oder angeregte Atome, bestimmen kann. Diese Methode ist von MECKE[3]) und HENRI[4]) auf die Absorptionsspektren von NO_2 und SO_2 angewandt worden um die zur Dissoziation in $NO+O$ bzw. $SO+O$ notwendige Energie zu er-

[1]) K. F. BONHOEFFER und L. FARKAS, Z. physikal. Ch. **134**, 337. 1927. [2]) R. de L. KRONIG, Z. Physik **50**, 347. 1928. [3]) R. MECKE, Naturw. **17**, 996. 1929. [4]) V. HENRI, Nature **125**, 202, 275. 1930.

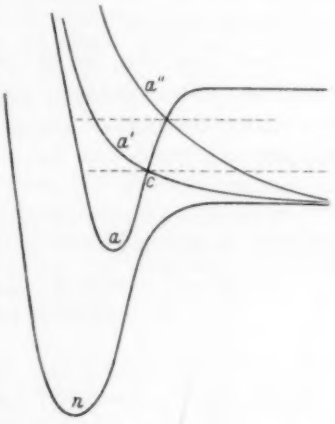
mitteln. Mit Hilfe der chemisch ziemlich genau bekannten Verbrennungswärme von NO zu NO_2 und S_2 zu SO_2 und, im Falle des SO_2 der optisch bestimmten Dissoziationswärme von S_2 und SO, haben sie daraus die Dissoziationswärme von O_2 bestimmen können. Sie erhielten einen Wert von 5·6 Volt, den sie insbesondere im Falle des NO_2, wo nur die sehr scharfe Prädissoziationsgrenze und die genau bekannte Verbrennungswärme von NO zu NO_2 eingeht, für sehr genau hielten ($\pm$0·1 Volt oder sogar weniger).

Wie der Verfasser zuerst gezeigt hat[1]), muss, im Gegensatz zu früheren Annahmen, die Dissoziationswärme von O_2 aus theoretischen Gründen um die Anregungsenergie des ^1D-Zustandes des O-Atoms kleiner sein als die Konvergenzstelle der ultravioletten O_2-Absorptionsbanden, die bei 7·05 Volt liegt. Die Anregungsenergie des ^1D-Zustandes von O war bisher nicht bekannt, so dass man den von Mecke und Henri gefundenen Wert für D_{O_2} für richtig halten musste. Kürzlich hat nun Frerichs[2]) das Bogenspektrum des O-Atoms genau analysiert und gefunden, dass die Anregungsenergie des ^1D-Zustandes 1·96 Volt ist. Damit wird die Dissoziationswärme des O_2 endgültig auf 5·09$\pm$0·02 Volt (117·3 kcal/Mol) festgelegt wie schon Frerichs (loc. cit.) bemerkte. Dies ist auch in besserer Übereinstimmung mit chemischen Daten von Kassel[3]). Es bleibt nun aber die starke, weit ausserhalb der Fehlergrenze liegende Abweichung des von Mecke und Henri gefundenen Wertes von dem wahren Wert zu erklären. Die Erklärung kann nur in einer unrichtigen Deutung der an sich genauen Einzeldaten liegen.

Ich habe nun schon in meiner vor einiger Zeit erschienenen Arbeit „Zur Deutung der diffusen Molekülspektren“[4]) darauf hingewiesen, dass die Prädissoziationsgrenze nur eine obere Grenze für die Dissoziationswärme liefert, dass eventuell schon an der langwelligen Grenze der Diffusität die Dissoziation mit beträchtlicher kinetischer Energie erfolgen kann; und zwar wird dies immer dann eintreten, wenn die Potentialkurven der drei beteiligten Elektronenzustände (n, a und a') wie in der nachstehenden Figur verlaufen, wenn nämlich die Potentialkurve des Elektronenzustandes a', in den der strahlungslose Übergang erfolgt, eine reine Abstossungskurve ist oder nur ein sehr schwa-

[1]) G. Herzberg, Z. physikal. Ch. (B) **4**, 223. 1929. [2]) R. Frerichs, Physic. Rev. **36**, 398. 1930. Vgl. auch L. A. Sommer und F. Paschen, Naturw. **18**, 752. 1930. [3]) L. Kassel, Physic. Rev. **34**, 817. 1929. [4]) G. Herzberg, Z. Physik **61**, 604. 1930.

ches Minimum bei sehr grossem Kernabstande hat. Dann liegt der Schnittpunkt C mit a oberhalb der Asymptote (Dissoziationswärme) und wenn man, wie es zuerst FRANCK und SPONER[1]) getan haben, das FRANCK-CONDONsche Prinzip auch auf die Prädissoziation anwendet (vgl. die zitierte Arbeit des Verfassers), kann erst, wenn die Anregung des Zustandes a diesen Schnittpunkt C erreicht[2]) oder überschreitet, der strahlungslose Übergang erfolgen. Wenn die Potentialkurven auch im Falle des NO_2 und SO_2 etwa so, wie es die Figur zeigt, verlaufen, gibt also die Prädissoziationsgrenze gar nicht die Dissoziationswärme in $NO+O$ bzw. $SO+O$, sondern einen höheren Wert, und zwar, wie man rückwärts errechnet, um 0·25 Volt, und dadurch ergibt sich die Dissoziationswärme von O_2 um 0·5 Volt zu hoch. Damit ist die genannte Diskrepanz geklärt. Mit 0·25 Volt fahren also schon an der langwelligen Grenze der Diffusität NO und O nach dem strahlungslosen Übergang auseinander.



Umgekehrt bildet die so erwiesene Tatsache, dass unter Umständen die Prädissoziationsgrenze nicht dem Beginn eines kontinuierlichen Termspektrums entspricht, eine starke Stütze der loc. cit. vorgebrachten Überlegungen und insbesondere der Annahme, dass das FRANCK-CONDONsche Prinzip, dass die schweren Kerne im Augenblick eines Elektronensprunges ihre relative Lage und Geschwindigkeit nicht oder nur wenig ändern, auch für strahlungslose Übergänge von einem Elektronenzustand in einen anderen (Prädissoziation) gilt. In ähnlicher Weise scheinen auch einige andere, in der letzten Zeit bekannt gewordene Beobachtungen über die Prädissoziation sich einfacher deuten zu lassen.

Es sei noch bemerkt, dass bei der zweiten, kurzwelligeren, von HENRI gefundenen Prädissoziationsgrenze des NO_2, die er einer Dissoziation in $NO+O\,(^1D)$ zuordnet, wenn seine Deutung richtig ist,

[1]) J. FRANCK und H. SPONER, Gött. Nachr. **1928**, 241. [2]) Genauer gesagt, kann dies auch schon wenig unterhalb dieses Schnittpunktes erfolgen, wenn man die Unschärfe berücksichtigt, die hier ebenso wie bei der FRANCK-CONDONschen Berechnung der Intensitätsverteilung in Bandenspektren hineinkommt.

die Dissoziation ohne merkliche kinetische Energie erfolgt[1]). Es scheint aber auch möglich, anzunehmen, dass diese zweite Prädissoziationsgrenze durch einen Elektronenzustand mit einer Potentialkurve der Form a'' verursacht wird, die a in einem höher gelegenen Punkte als a' schneidet, aber auch zu unangeregtem NO und $O\,(^3P)$ führt.

Die Abtrennungsarbeit des ersten O-Atoms von NO_2 ergibt sich aus dem obigen zusammen mit der Verbrennungswärme des NO zu NO_2 (13 kcal) ziemlich genau zu 3·1 Volt (71·5 kcal) im Gegensatz zu dem Wert 3·35 Volt (77 kcal) der nach Mecke und Henri der langwelligen Grenze der Prädissoziation entspricht. Der erste Wert ist als der richtige anzusehen.

Man muss also bei der Bestimmung von Dissoziationswärmen aus Prädissoziationsspektren vorsichtig sein. Man erhält daraus immer nur obere Grenzen. Die wahren Werte können beträchtlich niedriger liegen.

---

[1]) Deshalb erhält auch Kondratjew [Z. physikal. Ch. (B) **7**, 70. 1930], der nur diese zweite Grenze benutzt, einen richtigeren Wert für D_{O_2}.

Bristol, H. H. Wills Physical Laboratory.
17. September 1930.

Über die Zündung von Knallgas durch Quarz oder Porzellan bei Minderdruck.

Von

Hubert N. Alyea und F. Haber.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 2. 8. 30.)

Wenn man Strahlen von H_2 und O_2 in dem Temperaturgebiet von 435° bis 540° C bei Drucken von 10 mm *Hg* bis 200 mm *Hg* kreuzt, so erfolgt im freien Gasraum keine Zündung, während an Wandungen von Quarz, Porzellan und Glas in diesem Temperaturgebiet zwischen den in Fig. 1 durch ausgezogene Linien gekennzeichneten Drucken freiwillige Explosion eintritt, die dadurch als „Wandzündung" gekennzeichnet ist. Aluminiumwände sind unwirksam und erlauben deshalb die Wandexplosionen auf anderem Wege von den im freien Gasraum erfolgenden Vorgängen zu unterscheiden. Die Durchströmung von Porzellanrohren mit Knallgas und Sauerstoff bzw. Knallgas und Wasserstoff unter Minderdruck zeigt, dass Wasserstoffgas die ruhige Vereinigung an der Wandung begünstigt, die von der Wandung ausgehende Zündung aber erschwert. Sauerstoff tut das Umgekehrte.

Die folgenden Ausführungen betreffen im ersten Teil Versuche, bei denen heisse Ströme von Sauerstoff und Wasserstoff unter Minderdruck im freien Gasraume gekreuzt wurden, um die Bedingungen der Entzündung näher festzustellen[1]). Die Temperatur und der Druck an der Kreuzungsstelle waren zum Teil so gewählt, dass Wasserstoffknallgas unter diesen Bedingungen in Quarzgefässen explodierte, entsprechend den im wesentlichen übereinstimmenden Angaben von Thompson und Hinshelwood[2]) und von Kopp, Kowalsky, Sagulin und Semenoff[3]). Der zweite Teil handelt von Beobachtungen an Knallgas, das unter Minderdruck durch heisse Röhren strömt.

I.

Es ist von F. Goldmann[4]) im Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie im vorigen Jahre gezeigt worden,

[1]) Zum Teil vorläufig mitgeteilt in den Naturw. **18**, 441. 1930. [2]) Thompson und Hinshelwood, Pr. Roy. Soc. **122**, 625. 1929. Vgl. auch Gibson und Hinshelwood, Pr. Roy. Soc. **119**, 591. 1928 sowie Hinshelwood und Thompson, Pr. Roy. Soc. **118**, 170. 1928. [3]) Kopp, Kowalsky, Sagulin und Semenoff, Z. physikal. Ch. (B) **6**, 307. 1930. [4]) Goldmann, Z. physikal. Ch. (B) **5**, 316. 1929.

dass ein Wasserstoffstrahl von gewöhnlicher Temperatur, wenn er sich mit einem Sauerstoffstrahl von 580° bis 590° kreuzt, zündet, und dass ein Wasserstoffstrahl von 550° entflammt, wenn er sich mit einem Sauerstoffstrahl von 555° bis 570° kreuzt. Wir dürfen also von etwa 560° C aufwärts das Temperaturbereich rechnen, in welchem unter gewöhnlichem Druck Knallgas im freien Gasraum ohne Mitwirkung von Wänden die Atome und Radikale in ausreichender Zahl entstehen lässt, welche die Träger des Explosionsvorgangs sind. Wenn sich das Knallgas in engen Porzellan- oder Quarzgefässen befindet, so wird derselbe Vorgang zweifellos ebenfalls stattfinden. Die Erzeugung der Kettenträger führt aber nicht zur Explosion, weil die Wandungen des Gefässes die Atome und Radikale wegfangen und an ihrer Oberfläche in ruhiger Reaktion zur Wasserbildung verwenden. Infolgedessen lässt sich in engwandigen Porzellangefässen, wie BODENSTEIN[1]) schon vor 30 Jahren gezeigt hat, Knallgas bis in die Nähe von 700° erhitzen, ehe es explodiert, und HINSHELWOOD und THOMPSON (loc. cit.) haben unlängst dasselbe Ergebnis in Quarzgefässen, die mit Quarzperlen gefüllt waren, festgestellt.

Bei Minderdruck aber zeigt sich nun eine Erscheinung, die man als Umkehrung dieser Verhältnisse bezeichnen kann. Die Frage nach dem Verhalten der Gase Sauerstoff und Wasserstoff im freien wandlosen Raume unter Minderdruck ist früher nicht geprüft worden. Wir haben darüber Versuche nach der Methode der gekreuzten Strahlen angestellt, die wir hier beschreiben. Wir sind dabei nicht so hoch mit der Temperatur gegangen, dass wir den Zündungspunkt unter starkem Minderdruck erreicht hätten. Es kam für unsere Zwecke nur auf den Nachweis an, dass die Zündungstemperatur sich unter Minderdruck keinesfalls erheblich erniedrigte. In der Tat wäre es völlig rätselhaft, wie die Radikale und Atome, deren reichliche Bildung im freien Gasraume bei gewöhnlichem Drucke oberhalb etwa 560° zur Explosion führt, bei tieferem Drucke, also bei geringerer Massenwirkung der Elementargase, leichter entstehen sollten. In Gefässen aber von Porzellan oder Quarz zeigt sich von 440° aufwärts bei geeignet gewähltem, ziemlich tiefem Druck eine Zündung des Knallgases, die in den freien Gasraum als Explosion übergreift, so dass die freiwillige Zündung von Knallgas im geschlossenen Gefäss durch Druckerniedrigung mehr als 100° C unterhalb der Temperaturgrenze erreicht werden kann, bei der sie

[1]) BODENSTEIN, Z. physikal. Ch. 29, 695. 1899.

unter gewöhnlichem Druck in gekreuzten Gasstrahlen beobachtet wird. Offenbar erfolgt an der Gefässwand in der Adsorptionsschicht von 440° aufwärts ein Umsatz bei bestimmten, genügend tiefen Drucken, dessen Produkte, wenn sie in den freien Gasraum übertreten, dort die Reaktionsketten der Explosion auslösen. Diese Explosionen durchlaufen den Gasraum, wenn der Druck nicht zu niedrig ist, um überhaupt die Fortpflanzung der Flamme zu ermöglichen. Ist aber der Gasraum sehr eng, so kommt die fortschreitende Flamme auch dann

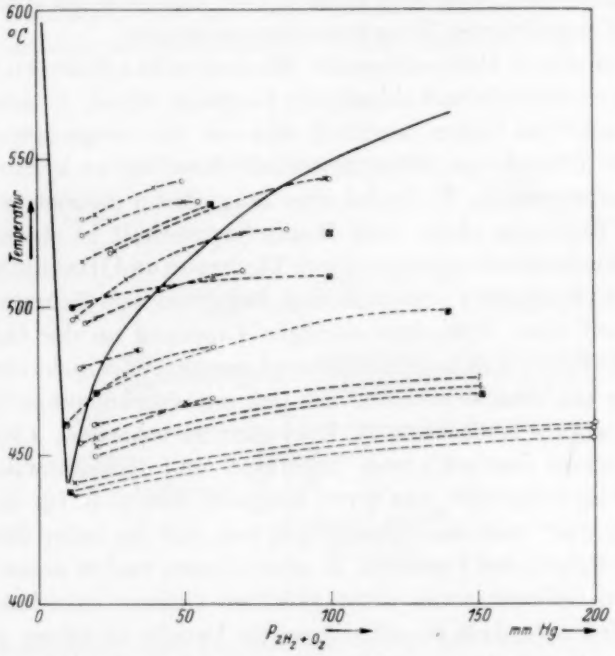


Fig. 1. Beobachtungen an gekreuzten Sauerstoff- und Wasserstoffstrahlen unter Minderdruck.

bis 700° nicht zustande, wenn die Kettenträger ohne Mitwirkung der Adsorptionsphase bereits im Gasraum selber oberhalb 560° sich in genügender Menge bilden, weil sie an die Wandung kommen und dort zur Wasserbildung in ruhiger Reaktion verwendet werden.

Wir stellen unsere Versuche mit gekreuzten Strahlen mit denen von Thompson und Hinshelwood in geschlossenen Räumen, die im wesentlichen mit denen von Kopp, Kowalsky, Sagulin und Semenoff übereinstimmen, in einem Schaubilde (Fig. 1) zusammen. Die ausge-

zogenen Linien dieses Schaubildes geben die Grenzen, innerhalb deren die Minderdruckexplosionen in Gefässen aus Quarz oder Porzellan beobachtet worden sind. Die Grenzen der Bedingungen, unter denen Strahlen von Sauerstoff und Wasserstoff in den einzelnen Versuchen gekreuzt worden sind, sind durch kleine Kreise kenntlich gemacht, und die Linien, die diese Kreise verbinden, zeigen die Druck- und Temperaturbedingungen, die bei dem betreffenden Versuche ohne Eintritt einer Explosion fortlaufend durchschritten worden sind. Die Kreuze gleichviel ob für sich stehend oder innerhalb der Kreise zeigen die dabei ausgeführten Temperaturbestimmungen.

Wenn die in Rede stehenden Minderdruckexplosionen im freien Gasraum eintretende und ablaufende Vorgänge wären, so müsste längs der gestrichelten Linien innerhalb des von den ausgezogenen Linien gebildeten Dreiecks an jedem ausserhalb desselben an keinem Punkte Explosion eintreten. Es findet aber längs dieser gestrichelten Linien nirgends Explosion statt. Aus diesem Sachverhalt ist zu entnehmen, dass die Minderdruckexplosionen von THOMPSON und HINSHELWOOD und von KOPP, KOWALSKY, SAGULIN und SEMENOFF mit Sicherheit Wandexplosionen sind, d. h. dass sie ihren Ursprung an der Gefässwand haben. Dabei ist nun besonders bemerkenswert, dass nicht etwa an der Wandung ein Prozess verläuft, der sich mit abnehmendem Druck beschleunigte, um schliesslich in Explosion zu entarten. GIBSON und HINSHELWOOD (loc. cit.) und THOMPSON und HINSHELWOOD haben Einzelzahlen mitgeteilt, aus deren Vergleich man z. B. für die Temperatur von 550° und das Druckgebiet von 600 bis unter 200 mm die Geschwindigkeit des Umsatzes in einem leeren und in einem mit zerkleinertem Gefässmaterial dicht gefüllten Gefässe entnehmen kann. Dabei zeigt sich, dass bei abnehmendem Drucke in einem nicht mit zertrümmertem Gefässmaterial gefüllten Gefäss die Reaktionsgeschwindigkeit mit dem Druck stark abnimmt. Dies ist in bestem Einklang ja eine volle Bestätigung dafür, dass im freien Gasraum die Bildung der kettentragenden Radikale mit fallendem Drucke schlechter verläuft. Man kann dies vielleicht noch anschaulicher aus den Beobachtungen in leeren Porzellangefässen entnehmen, in denen bei 576° unter 600 mm und unter 525 mm Druck Explosion beschrieben wird, während bei tieferem Druck ruhiger Reaktionsfortgang angegeben ist, dessen Geschwindigkeit bei Druckerniedrigung stark abnimmt. In den mit Gefässtrümmern gefüllten Reaktionsgefässen aber zeigt sich in den erwähnten Versuchen der englischen Forscher die Reaktionsgeschwin-

digkeit bei der Temperatur von 550° praktisch unabhängig vom Druck. Diese Reaktionsgeschwindigkeit ist offenbar im wesentlichen die Geschwindigkeit des Vorganges an der Wand, und man entnimmt aus ihrem wenig druckabhängigen Verlauf, dass die Zündung und Explosion, die oberhalb 100 mm Druck im leeren Gefäss einsetzt, eine Erscheinung ist, die von dem langsamen Vorgange an der Wand bei höherem Druck durchaus verschieden ist.

Die experimentelle Ausführung der Strahlversuche lehnt sich an die von GOLDMANN (loc. cit.) benutzte Einrichtung an. Das Wesentliche ist, dass die beiden Gasströme (8 Liter Sauerstoff pro Stunde von

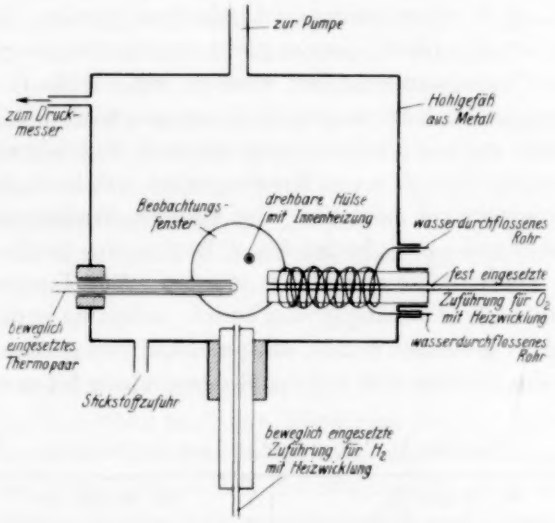


Fig. 2. Versuchsanordnung für Reaktionsversuche mit Gasstrahlen unter Minderdruck.

gewöhnlichem Druck und gewöhnlicher Temperatur und doppelt soviel Liter Wasserstoff) durch dünnwandige, gasdichte Porzellanrohre mit Heizwicklung (2 mm lichte Weite) vorgeheizt werden, und dass diese Rohre die Wandung eines grossen metallenen evakuierbaren Gefässes so durchsetzen, dass die austretenden Strahlen aufeinander senkrecht stehen und sich in 1 cm Entfernung von jeder der beiden Rohrmündungen kreuzen (Fig. 2). Das eine der beiden Heizrohre ist fest montiert, während das andere zwecks genauer Justierung mit Feinstellungsorganen beweglich gemacht ist. Die Mündungen der Heizrohre, die

Kreuzungsstelle und ein grosser Teil des Inneren des Metallgefässes ist durch ein Beobachtungsfenster in der Wand des letzteren zu übersehen. Durch das Metallgefäss wird Stickstoff mit einer starken Ölpumpe hindurchgeführt. Seine Menge wurde in weitem Umfange (10 bis 100 Liter pro Stunde gemessen bei gewöhnlichem Druck; meistens etwa 40 Liter) variiert, ohne dass dadurch etwas an den Ergebnissen geändert wurde. Wesentlich war, dass die einzelnen Gasstrahlen gesondert mit einem dünndrähtigen Platin-Platinrhodium-Thermoelement (0·1 mm Stärke) abgetastet wurden. Eine Korrektur der Anzeige des Thermoelementes auf die Dicke Null fand nicht statt. Es wurden mehrere Thermoelemente benutzt, die untereinander verglichen und auf 1° übereinstimmend gefunden wurden. Das eine von ihnen zeigte die Eigenheit, dass es nicht nur die Messung der Temperatur in den Einzelgasen erlaubte, sondern wenn beide Gasströme angestellt waren, an der Kreuzungsstelle keine zu erheblicher Temperatursteigerung oder gar zur Entflammung führende Kontaktwirkung übte. Wir führen einige Beispiele von Messungen an, welche in den einzelnen Gasströmen jeweils bei Abstellung des anderen Stromes und dann an der Kreuzungsstelle bei gleichzeitiger Betätigung beider Gasströme mit diesem Thermopaar ausgeführt wurden. Die Temperatur zeigte sich dabei stets etwas abhängig vom Druck, indem sie in dem dichteren Gas etwas höher gefunden wurde, entsprechend dem geringeren Wärmeverlust, den das dichtere Gas von der Rohrmündung bis zur Kreuzungsstelle erlitt.

Tabelle 1. Temperaturmessungen.

Bei 10 mm *Hg*		Bei 30 mm *Hg*	
Einzelne Strahlen H_2 oder O_2	Gekreuzte Strahlen[1] $(2H_2 + O_2)$	Einzelne Strahlen H_2 oder O_2	Gekreuzte Strahlen[1] $(2H_2 + O_2)$
418	435	434	450
445	460	450	476
476	495	490	512
495	517	518	530

Die Verfolgung des Verhaltens der gekreuzten Strahlen zu höheren Drucken wurde dadurch eingeschränkt, dass mit zunehmender Dichte die Gefahr einer Zündung an der glühenden Mündung eines Zuführungsrohres sich erhöhte.

[1]) Thermoelement vergiftet, so dass keine Explosion stattfindet.

Die Tatsache, dass die Zündung durch eine Quarzwand (Fig. 2) unter geeignetem Minderdruck wie durch ein brennendes Streichholz erfolgte, wurde durch Benutzung einer hohlen, durch eine Innenwicklung geheizten Quarzhülse festgestellt, deren Aussenfläche mit dem Thermopaar vorher abgetastet wurde. Die Innenheizung war so geregelt, dass die Aussentemperatur der Hülse 520° nicht überschritt. Diese Hülse war auf einen beweglichen Arm montiert, so dass sie nach Belieben an die Kreuzungsstelle der beiden Strahlen heran und von ihr weg geführt werden konnte. Beim Heranbringen zündete sie eine von Natrium deutlich gefärbte Flamme bei 35 mm Druck, die nach der den Zuströmungsöffnungen abgewandten Seite in den Gasraum hinaus mit abnehmender Helligkeit verlief und beim Wegbewegen des Armes unter Eintritt voller Dunkelheit verschwand. Unterhalb etwa 20 mm Druck hörte die Zündwirkung auf. Der Nachweis, dass oberhalb der aus Fig. 1 kenntlichen oberen Druckgrenze die Zündung mit der geheizten Hülse ausblieb, konnte nicht erbracht werden, weil das örtliche Auftreten von Gemischen, die reich an O_2 und arm an H_2 sind, bei unserer Arbeitsweise nicht zu vermeiden war. Diese Gemische zünden aber an Quarz, wie bekannt ist, noch bei erheblich höheren Drucken als theoretisches Knallgas.

II.

An Stelle der hohlen Quarzhülse liess sich eine gleiche Hülse aus Glas oder Porzellan, aber auch aus Eisen und Kupfer mit demselben Ergebnis verwenden. Dagegen erwies sich eine Aluminiumhülse als unwirksam, und damit ergab sich die Möglichkeit einer veränderten Anordnung, indem das Gemisch von Sauerstoff und Wasserstoff vorher hergestellt und dann durch ein geheiztes Aluminiumrohr (2 mm lichter Weite) geführt werden konnte, aus dem es in das mit Stickstoff unter dem gleichen Minderdruck durchströmte kalte Metallgefäss austrat. Die Temperatur des Rohres konnte in diesem Falle mit dem Thermopaar ohne jede Unsicherheit zu 530° ermittelt werden. Dabei wurde der Druck zwischen 20 und etwa 200 mm variiert. Diese Eigenschaft des Aluminiums gestattete nun eine veränderte Bestätigung, indem ein etwas weiteres Aluminiumrohr verwendet und ein Stück Porzellanrohr von 2 mm Weite eingeschoben wurde. War jetzt das Aluminiumrohr auf 530° erhitzt, so trat beim Durchleiten des Knallgasgemisches ($2H_2 + O_2$) bei Drucken, wie zuvor angegeben, regelmässig Explosion an dem eingeschobenen gleich heissen Stück Porzellanrohr

ein, wie nach den Daten von THOMPSON und HINSHELWOOD zu erwarten war.

Im Anschluss hieran wurden in der Hoffnung, dem Verständnis des Gegenstandes näher zu kommen, noch eine Reihe von Versuchen mit Porzellanrohren von 2 mm lichter Weite gemacht, die durch ein übergeschobenes, mit Drahtwicklung versehenes Eisenrohr gleichmässig bei 530° gehalten wurden. Durch solche Porzellanrohre wurde in das evakuierte, von Stickstoff durchströmte grosse Metallgefäss von 40 mm Druck beginnend Wasserstoff durchgeleitet, wobei der Druck langsam bis auf 200 mm erhöht wurde. Nachdem dies während 5 Minuten vor sich gegangen war (Wasserstoffgeschwindigkeit 10 Liter von gewöhnlichem Druck und gewöhnlicher Temperatur pro Stunde) wurde dem Wasserstoff sein halbes Volumen Sauerstoff vor dem Porzellanrohr kalt beigemengt und nunmehr der Druck in 1 bis 2 Minuten von 200 mm auf 40 mm durch kräftige Betätigung der an dem grossen Vorratsgefäss angeschalteten Pumpe erniedrigt, während das Knallgas mit der Zusammensetzung 2 Volumina Wasserstoff und 1 Volumen Sauerstoff durch das auf 530° gehaltene Porzellanrohr strömte. In diesem Falle blieb die Zündung aus, die ohne die Vorbehandlung des Porzellanrohres mit Wasserstoff regelmässig erfolgte. Die Durchströmung des heissen Rohres bei zunehmendem Minderdruck (Anfangsdruck 200 mm, Enddruck 40 mm) dauerte 1 bis 2 Minuten und die Vorbehandlung mit Wasserstoff schützte während dieser ganzen Zeit gegen das Einsetzen der Minderdruckexplosion. Nun wurde bei weiterfliessendem Sauerstoff der Wasserstoff abgestellt und der Druck wieder bis 200 mm im Sauerstoffstrom bei der unveränderten Temperatur und der zuvor angegebenen Strömungsgeschwindigkeit des Sauerstoffs erhöht. Wenn dieser Punkt erreicht war, wurde erneut Wasserstoff zugemischt und nunmehr der Druck wieder auf 40 mm in derselben Weise wie zuvor erniedrigt. Geschah dies ohne besondere Vorsichtsmassregel, so dass im ersten Augenblick durch das heisse Porzellanrohr ein Gemisch von Sauerstoff mit sehr kleinem Zusatz von Wasserstoff ging, dessen Wasserstoffgehalt naturgemäss alsbald bis zu dem theoretischen Mischungsverhältnis $2H_2 : 1O_2$ anwuchs, so trat zunächst der Regel nach eine Entzündung in der Nähe von 200 mm ein, weil die sauerstoffreichen und wasserstoffarmen Gemische bei höheren Drucken bereits Wandzündung erfahren wie das stöchiometrische Knallgas, aber die Flamme erlosch sofort wieder. Um diese Zündung zu vermeiden, reichte es aus, den Sauerstoffhahn bei 200 mm für eine

ganz kurze Zeit abzustellen und sogleich danach ihn gleichzeitig mit dem Wasserstoffhahn wieder zu öffnen. In diesem Fall trat sofort das theoretische Knallgas durch das mit Sauerstoff vorbehandelte Porzellanrohr. In diesem theoretischen Gemisch trat keine Zündung bei 200 mm ein, sondern sie erfolgte erst, nachdem der Druck ein Stück weit abgefallen war. Die Frage, ob die Vorbehandlung mit Sauerstoff auf den Zünddruck, für den THOMPSON und HINSHELWOOD bei 530° an Porzellan 56 mm Quecksilber angeben, eine verändernde Wirkung hat, ist nur vorläufig geprüft worden, und zwar mit dem Ergebnis, dass der Zünddruck sich erheblich, nämlich auf rund das Doppelte zu erhöhen scheint. Die abwechselnde Vorbehandlung mit Sauerstoff und Wasserstoff ist vielmals mit dem gleichen Ergebnis wiederholt worden, wobei noch hervorzuheben wäre, dass die nach der Vorbehandlung mit Sauerstoff bei der Druckerniedrigung in der Nähe von 100 mm auftretende Flamme, die zu der Mündung des Porzellanrohres herausschlägt und in dem grossen Metallgefäss durch das Beobachtungsfenster bequem zu erkennen ist, wieder zum Erlöschen kommt, wenn man den Knallgasdruck rückschreitend über 100 mm steigen lässt. Der Druck, bei welchem die Flamme wieder erlischt, ist naturgemäss etwas höher als der Druck, bei dem sie auftritt, weil durch die brennende Flamme das Ausflussende des Porzellanrohres höher geheizt wird und der Wandzündungsdruck, wie aus der Fig. 1 zu entnehmen ist, sich mit steigender Temperatur erhöht[1]).

Der Einfluss der Vorbehandlung auf die Zündfähigkeit des Porzellans, der hier in so prägnanter Weise zum Ausdruck kommt, kann nicht überraschen angesichts des Umstandes, dass THOMPSON und HINSHELWOOD einen Unterschied fanden, je nachdem sie ihr Quarzgefäss zuerst mit Wasserstoff beschickten und dann Sauerstoff einliessen oder umgekehrt erst Sauerstoff einfüllten und dann Wasserstoff nachgaben. Im ersteren Falle, der einer Vorbehandlung des Gefässes mit Wasserstoff gleichkommt, verlangt die Zündung das Herabgehen

[1]) Bei diesen Versuchen wurde gelegentlich der Druck auch unter 40 mm im Knallgasstrom erniedrigt, nachdem zuvor in der Nähe von 100 mm die Minderdruckzündung eingetreten war. Die Flamme erlosch dann in dem Druckgebiet von 20 bis 35 mm und das Knallgas floss ohne Zündung durch das Rohr. — Die Verwendung einer Anzahl verschiedener Porzellanrohre zeigte, dass nicht alle Porzellanrohre den Einfluss der Vorbehandlung gleich stark und gleich schnell liefern. Ein gelegentlich im Druckgebiet von etwa 95 mm verwendetes Eisenrohr zeigte Minderdruckexplosionen bis 100 mm.

zu tieferen Drucken als im zweiten Falle, der einer Vorbehandlung mit Sauerstoff entspricht. Von den Angaben der beiden genannten Bearbeiter ist in diesem Zusammenhange noch anzuführen, dass der Zünddruck auch ohne Vorbehandlung durch Verwendung einer Sauerstoff-Wasserstoffmischung mit Überschuss von Wasserstoff erniedrigt und durch einen Überschuss von Sauerstoff erhöht wird. Offenbar sind diese Beobachtungen mit den unseren in eine Linie zu stellen. Besonders bemerkenswert erscheint in diesem Zusammenhange, dass die langsame Wandvereinigung durch überschüssigen Wasserstoff, wie schon Bone und Wheeler[1]) gefunden haben, begünstigt wird. Dieselbe Tatsache, die von ihnen bei 430° bis 450° beschrieben wird, findet sich bei Gibson und Hinshelwood in der Nähe von 570° nachgewiesen.

Wir haben eingangs darauf aufmerksam gemacht, dass die vorliegenden Angaben über die langsame Wandreaktion dagegen sprechen, dass die Druckerniedrigung einen stetig sich beschleunigenden Umsatz an der Wand hervorbringt, sondern lehren, dass eine bestimmte Druckerniedrigung die Explosion überraschend als ein neues Phänomen hervorbringt. Wir sehen aus den angeführten Literaturangaben, dass der Überschuss von Wasserstoff oder die Vorbehandlung mit Wasserstoff die langsame Wandreaktion begünstigt, das Phänomen der eintretenden Minderdruckexplosion aber unterdrückt. Es lassen sich aus den älteren Untersuchungen noch andere Tatsachen anführen, welche zeigen, dass der Vorgang der langsamen Wandreaktion deutlich von anderen Einflüssen bestimmt ist als das Einsetzen der Explosion. Gibson und Hinshelwood geben z. B. eine Tabelle (Tabelle 4 ihrer Arbeit), die zeigt, dass das theoretische Knallgas durch einen Zusatz von Wasserdampf in seiner langsamen Vereinigung wesentlich beschleunigt wird, während das Einsetzen der Explosion offenbar durch Wasserdampf gehemmt wird. Denn es gibt eine Reihe von Daten in den Untersuchungen von Hinshelwood mit Thompson und Gibson, bei denen der ruhige Umsatz bis zu Knallgasdrucken hinab verfolgt wird, die unter der oberen Zündungsgrenze liegen, so dass die vorhergegangene Bildung von Wasserdampf offenbar die Explosion bei Knallgasdrucken nicht zustande kommen lässt, die in Abwesenheit des Wasserdampfes bei der gleichen Temperatur und dem gleichen Knallgasdruck alsbald zur Explosion führen.

[1]) Bone und Wheeler, Phil. Trans. (A) **206**, 1. 1906.

Wir haben früher die Vermutung ausgesprochen, dass in der Adsorptionsschicht, welche an der Oberfläche des Porzellans, Quarzes oder Glases besteht, eine Reaktion stattfindet, aus der unterhalb des Zündungsdruckes Radikale hervorgehen, die in den Gasraum hineintreten und dort den kettenmässigen Ablauf so lange bewirken, als der Druck im Gasraum nicht zu niedrig ist und deshalb mit dem Kettenablauf verbundene Dreierstösse und durch diese Dreierstösse bedingte Kettenverzweigungen möglich sind. Wir haben weiter darauf aufmerksam gemacht, dass das Wegdampfen der an der Oberfläche gebildeten Radikale, unter denen wir besonders auf die Hydroxylradikale aufmerksam gemacht haben, durch Reflexion bei dem steigenden Druck erschwert sein mag, aber wir müssen bekennen, dass wir in den Beobachtungen über die Wirkung der Vorbehandlung des Porzellans mit Sauerstoff und Wasserstoff einen Komplex von Tatsachen erkennen, deren eindeutige Erklärung ohne weitere Hilfsannahmen nicht möglich ist, die mehr Willkür in sich schliessen, als dass wir auf ihre Erörterung beim gegenwärtigen Stand der Kenntnis eingehen möchten.

Aus der langen Zeit, die nach den Beobachtungen von Bone und Wheeler (loc. cit.) bei tieferer Temperatur wie nach unseren mitgeteilten Beobachtungen bei 100° höherer Temperatur die Wirkung einer Wasserstoffvorbehandlung auf das Verhalten des Porzellanrohres gegen durchströmendes Knallgas andauert, muss auf eine sehr grosse Adsorptionsenergie des Wasserstoffs an den massgeblichen Stellen des Porzellans geschlossen werden. Aus dem Verhalten des Wasserdampfes, das wir nach der Literatur angeführt haben, und leicht durch zahlreiche weitere Zitate ergänzen könnten, muss gleiches vom Wasserdampf gefolgert werden. Ohne genauere Kenntnisse über die massgeblichen Adsorptionsisothermen lässt sich der Zustand der Oberfläche nicht befriedigend beurteilen. Vollends ist die Adsorption der Radikale, die im Gasraum als Kettenträger wirken, an der Wandung des näheren unbekannt, wenn wir auch für Atome und Radikale noch stärkere Adsorption als für gesättigte Moleküle erwarten werden.

Wir müssen uns unter diesen Umständen mit der Aussage begnügen, dass die Drucke und Temperaturen, unter denen die von der Wand ausgehenden Knallgaszündungen erfolgen, durch Änderungen der Adsorptionsverhältnisse an der Wand gekennzeichnet sein werden.

Zusammenfassung.

Der Eintritt der Minderdruckexplosionen des Knallgases in Quarz- oder Porzellangefässen von 440° aufwärts bis in die Nähe von 560° stellt einen Vorgang dar, welcher von der Gefässwand ausgeht. Im freien wandlosen Gasraum zünden die Gase Sauerstoff und Wasserstoff unter gleichen Temperatur- und Druckbedingungen nicht.

Sie zünden auch nicht an Aluminiumwänden.

Eine Porzellanwand wird durch Vorbehandung mit Wasserstoff für längere Zeit der Fähigkeit zu solchen Minderdruckzündungen beraubt, während eine Vorbehandlung mit Sauerstoff ihre bezügliche Fähigkeit vorübergehend zu erhöhen scheint.

Die polaren Eigenschaften der (*COOH*)-Gruppe in einigen organischen Fettsäuren und in der Benzoesäure. (Dipolmoment, Assoziation, Löslichkeit und elektrochemisches Verhalten.)

Von

Günther Briegleb.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 9. 9. 30.)

Es wurden dielektrische Messungen an Ameisen-, Essig-, Propion-, Butter-, Isovalerian- und Benzoesäure in benzolischen Lösungen angestellt. Vor einer Diskussion der Konzentrationsabhängigkeit der gemessenen Molarpolarisationen im Hinblick auf die zwischenmolekularen Kräfte und vor einer Auswertung der Molarpolarisationen zur Berechnung des Dipolmoments werden auf Grund von Molekulargewichtsbestimmungen und Dampfdichtemessungen, von Molekularpolarisationsmessungen und Messungen des Verteilungskoeffizienten Betrachtungen angestellt über Assoziation im allgemeinen und der Fettsäuren im besonderen. Infolge der starken Assoziation der Fettsäuren und der Benzoesäure in Benzol ergibt, wie die Molekulargewichtsbestimmungen in verdünnten benzolischen Lösungen zeigen, die Methode der verdünnten Lösungen nur die Momente der Doppelmoleküle. Im Zusammenhang mit Messungen der Abhängigkeit der Molarpolarisation der in Benzol gelösten Säuremoleküle von Wasserzusätzen werden einige allgemeinere Betrachtungen über den Zusammenhang zwischen den polaren Eigenschaften der Fettsäuren und ihrem elektrolytischen Verhalten angestellt. Schliesslich werden noch Versuche über die Löslichkeit von Wasser in Benzol-Säuremischungen mitgeteilt.

Beziehungen zwischen dem thermodynamischen Verhalten der Moleküle und ihrem polaren Aufbau sind vor allem an Dissoziationsgraden [MEERWEIN[1]), BJERRUM[2]), GANE und INGOLD[3]), EBERT[4]), HÜCKEL[5]), EUCKEN[6])], an Reaktionsgeschwindigkeiten [MEERWEIN[1]), K. L. WOLF[7]), HÜCKEL[5])], und an Eigenschaften binärer Mischungen (Dampfdruck, Oberflächenspannung, Löslichkeit usw.) [HILDEBRAND[8]), EUCKEN[6]), ERRERA[9])] studiert worden. Bei der Diskussion des elektrochemischen Verhaltens von Säuren auf molekulartheoretischer Grund-

[1]) MEERWEIN, Lieb. Ann. **455**, 227. 1927. Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 1840. 1928. [2]) BJERRUM, Z. physikal. Ch. **106**, 219. 1923. [3]) GANE und INGOLD, J. chem. Soc. London **1928**. 1594, 2267. [4]) EBERT, Ber. Dtsch. chem. Ges. **58**, 175. 1925. [5]) HÜCKEL, Leipziger Vorträge 1929, 83. [6]) EUCKEN, Lehrbuch der chemischen Physik. [7]) K. L. WOLF, Z. physikal. Ch. (B) **2**, 39. 1929. [8]) HILDEBRAND, Solubility (New York 1924). [9]) ERRERA, Z. physikal. Ch. **138**, 332. 1929 und Leipziger Vorträge 1929, S. 105.

lage ist — (soweit es sich nicht um anorganische Moleküle handelt, deren polarer Aufbau relativ leicht zu übersehen ist) — die Kenntnis des Dipolmomentes der für das elektrochemische Verhalten massgebenden Gruppe erforderlich. In Anbetracht der Bedeutung der organischen Säuren mit einer *COOH*-Gruppe für elektrochemische Fragen wurden daher Messungen der Dipolmomente organischer Säuren mit einer *COOH*-Gruppe in Angriff genommen.

Die Messungen wurden bei 22° mit der von K. L. Wolf[1]) beschriebenen Methode an einigen Fettsäuren (Ameisen-, Essig-, Propion-, Butter- und *i*-Valeriansäure) und an Benzoesäure ausgeführt. Da es sich um Messungen in benzolischen Lösungen handelt, die Fettsäuren aber in benzolischen Lösungen sehr stark assoziiert sind, so erscheint es notwendig, zunächst einmal zu prüfen, ob auch für die Fettsäuren die Grundbedingung der Methode der verdünnten Lösungen zutrifft, dass nämlich in unendlich verdünnten Lösungen der Zustand der völligen Entassoziation erreicht wird.

1. Über Assoziation im allgemeinen und der Fettsäuren im besonderen.

a) Assoziation der Fettsäuren und der Benzoesäure in Lösungen und im Dampfzustand.

Fragen über den Assoziationszustand von Molekülen in Lösungen oder im Gaszustand lassen sich am direktesten mit Hilfe von Molekulargewichtsbestimmungen in Lösungen oder durch Dampfdichtemessungen beantworten. Molekulargewichtsbestimmungen von Fettsäuren in Benzol sind über einen grossen Konzentrationsbereich von M. Trautz und W. Moschel[2]) ausgeführt worden. Die Ergebnisse ihrer Messungen sind in Fig. 1 graphisch dargestellt. Die Daten für Benzoesäure sind Messungen von Beckmann[3]) entnommen. Die Konzentrationen wurden in Molenbrüchen umgerechnet. $\frac{Mg'}{Mg}$ ist das Verhältnis des aus dem Gefrierpunkt berechneten zum einfachen Molekulargewicht. Man ersieht, dass in unendlich verdünnten Lösungen keineswegs der monomolekulare sondern der bimolekulare Zustand approximiert wird[4]). Man bekommt also das Ergebnis, dass

---

[1]) K. L. Wolf, Z. physikal. Ch. (B) **2**, 39. 1929 und Physikal. Z. **31**, 227. 1930. [2]) M. Trautz und W. Moschel, Z. anorg. Ch. **155**, 13. 1926. [3]) E. Beckmann, Z. physikal. Ch. **2**, 729. 1888. [4]) Es scheint, da die extrapolierten Werte $\frac{Mg'}{Mg}$ kleiner als 2 sind, dass in unendlich verdünnten Lösungen eine teilweise Dissozia-

im Falle der hier untersuchten, stark assoziierten Säuren die Methode der verdünnten Lösungen für Dipolmomentmessungen insofern eine Einschränkung erfährt, als man nur die Momente der Doppelmoleküle bestimmen kann[1][2]). Weiterhin muss man aus den Ergebnissen der Molekulargewichtsbestimmungen schliessen, dass die Kräfte, die die

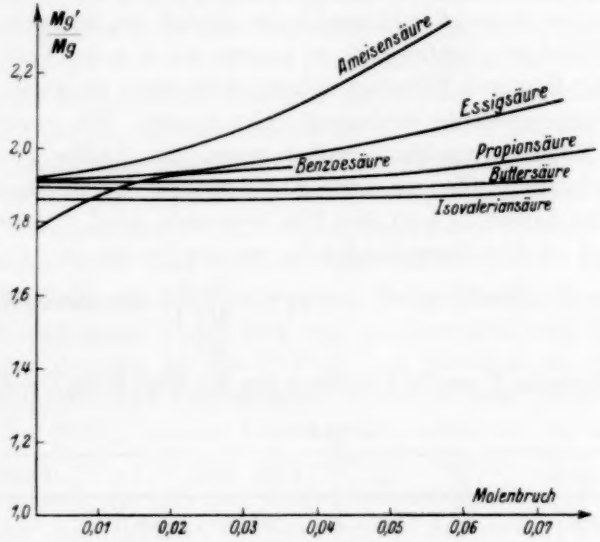


Fig. 1.

Moleküle im Doppelmolekül zusammenhalten, grösser sein müssen als die Kräfte, die zu einer weiteren Polymerisation der Doppelmoleküle zu höheren Komplexen führen[3]).

Der letztere Befund findet durch die Messungen der Assoziationsgleichgewichte zwischen doppelten und einfachen Säuremolekülen

---

tion in einfache Moleküle auftritt, und zwar nimmt der Zerfallsgrad in der Reihenfolge Ameisen-, Essig-, Propion-, Butter-, Isovalerian- und Benzoesäure zu. Jedoch hat der geringe teilweise Zerfall der Doppelmoleküle (5%) auf die Berechnung des Moments der Doppelmoleküle keinen grossen Einfluss (S. 217 u. 218).

[1]) Vgl. jedoch Anmerkung 3 und die Ausführungen S. 217 u. 218. [2]) Selbst im Falle der sehr stark sterisch abgeschirmten Trimethylessigsäure ergeben Molekulargewichtsbestimmungen in sehr verdünnten Lösungen (Molenbruch 0·005) praktisch das doppelte Molekulargewicht. [3]) Erst im gasförmigen Zustand bzw. in polaren Lösungsmitteln tritt ein merklicher Zerfall in Einzelmoleküle auf. Eine vollständige Entassoziation ist im Essigsäuredampf z. B. erst bei 280° erreicht.

im Essigsäure- und Heptansäuredampf von M. FENTON und W. E. GARNER[1]) und im Ameisensäuredampf von A. S. COLIDGE[2]) eine quantitative Bestätigung. Die bei den Siedetemperaturen T_s gemessenen Dissoziationswärmen Q (in kcal) der Ameisen-, Essig- und Heptansäure sind in Tabelle 1 zusammen mit den molaren Verdampfungswärmen λ (in kcal) eingetragen worden. Setzen wir voraus, dass im flüssigen, unverdünnten Zustand kein merklicher Zerfall der Doppelmoleküle in einfache Moleküle stattfindet[3]), so können wir uns den Verdampfungsprozess der flüssigen Fettsäuren folgendermassen vorstellen. Es wird 1 Mol Doppelmoleküle verdampft (Mol bezieht sich immer auf das einfache Molekulargewicht), wobei gegen die Kräfte zwischen den Doppelmolekülen, die zu einer Kondensation im flüssigen Zustand führen, die Arbeit U kcal pro Mol verwandt wird. Ausserdem dissoziieren $(1-\alpha)$ Mol Doppelmoleküle, was die Energie $(1-\alpha)\,Q$ benötigt. (α ist der Assoziationsgrad $\alpha = 2\left(1-\frac{1}{\frac{Mg'}{Mg}}\right)$.) Die Energie U bei der Siedetemperatur T_s ergibt sich dann aus der Beziehung $U = \lambda - (1-\alpha)\,Q$.

Tabelle 1.

Namen	T_s	λ bei T_s (kcal)	α[4])	Q (kcal)	U (kcal)
Ameisensäure	101	5·54[5])	0·758	14·1	2·1
Essigsäure	118	5·83[5])	0·72	13·8	1·9
Propionsäure	141	9·55[5])	—	—	—
Buttersäure	162	10·04[5])	—	—	—
Isovaleriansäure	187	10·52[5])	—	—	—
Heptansäure	223	(11·5)[6])	0·34	7·05	6·8

Aus dem Gang der Q- und U-Werte in der homologen Reihe der Fettsäuren lassen sich folgende allgemeine Schlüsse ziehen:

[1]) M. FENTON und W. E. GARNER, J. chem. Soc. London **1930**, 694. [2]) A. S. COLIDGE, J. Am. chem. Soc. **50**, 2166. 1928. [3]) Aus den ebullioskopischen Messungen von BECKMANN (Z. physikal. Ch. **6**, 440. 1890) geht hervor, dass z. B. die Benzoesäure, deren Doppelmoleküle von allen hier angeführten Säuren am meisten zum Zerfall neigen, in einer benzolischen Lösung vom Molenbruch 0·389 bei etwa 93° noch bimolekular ist. Bei den reinen, unverdünnten Substanzen wird auch bei noch höheren Temperaturen der bimolekulare Zustand weitgehend überwiegen. [4]) Die α-Werte für 760 mm Druck und der Temperatur T_s wurden aus den von COLIDGE, FENTON und GARNER angegebenen Daten gerechnet. [5]) J. C. BROWN, J. chem. Soc. London **83**, 991. 1903. [6]) Der Wert 11·5 wurde aus den Verdampfungswärmen der anderen homologen Säuren extrapoliert und ist daher eingeklammert.

Würde bei der Doppelmolekülbildung die gegenseitige Polarisierbarkeit oder die Dispersionskräfte[1]) der Kohlenwasserstoffgruppen die ausschlaggebende Rolle spielen, so wäre eine Zunahme von Q mit wachsender Kette zu erwarten. Die tatsächlich beobachtete Abnahme von Q von Ameisensäure nach Heptansäure beweist dagegen, dass der Zusammenhalt der Fettsäuremoleküle im Doppelmolekül im wesentlichen durch die *COOH*-Gruppen bewirkt wird, wobei die Abnahme von Q mit wachsender Kette wohl auf einen mit länger werdender Kette zunehmenden sterischen Einfluss auf die Art der Zusammenlagerung der *COOH*-Gruppen zurückzuführen ist[2]). Dieser Befund (dass die *COOH*-Gruppen den Zusammenhalt im Doppelmolekül bewirken) steht im guten Einvernehmen mit den Ergebnissen der röntgenographischen Untersuchungen an einigen Fettsäuren, aus denen hervorgeht, dass im Gitter je zwei Fettsäuremoleküle zu einem Doppelmolekül unter Vermittlung der *COOH*-Gruppen verbunden sind[3]).

Die Energiewerte U scheinen von Ameisensäure nach Essigsäure abzunehmen, dagegen ist der U-Wert von Heptansäure grösser als der von Essigsäure und Ameisensäure. Dies ist darauf zurückzuführen, dass bei der Polymerisation der Doppelmoleküle zu höheren Komplexen sowohl die von den permanenten Dipolen [bzw. Quadrupolen[4])] als auch die von den Kohlenwasserstoffresten herrührenden Kräfte eine Rolle spielen[5]). Während in den ersten Gliedern der

[1]) Dementsprechend beobachtet man mit wachsender Kettenlänge eine Abnahme von a. [2]) Müller, J. chem. Soc. London **123**, 2043. 1923. Müller und Scherrer, J. chem. Soc. London **123**, 3156. 1923. Trillat, Ann. Physik **6**, 5. 1926. [3]) C. P. Smyth und H. E. Rogers nehmen an, dass sich die *COOH*-Gruppen im Doppelmolekül gegenseitig zum Moment O absättigen (J. Am. chem. Soc. **52**, 1824. 1930; vgl. jedoch die Ausführungen S. 220). [4]) Vgl. F. London, Z. Physik **63**, 245. 1930. R. Eisenschitz und F. London, Z. Physik **60**, 491. 1930. Die neusten Ergebnisse auf wellenmechanischer Grundlage bezüglich der Natur der van der Waalsschen Kräfte wurden in dieser Arbeit noch nicht mit berücksichtigt. [5]) Die Tatsache, dass bei der Doppelmolekülbildung vorwiegend die Dipolkräfte den Zusammenhalt bewirken, dass dagegen bei der Polymerisation der Doppelmoleküle neben den Dipolkräften auch die Kräfte zwischen den Kohlenwasserstoffresten eine mit wachsender Kette zunehmende Rolle spielen, ist wohl darauf zurückzuführen, dass in einem Falle die polare Gruppe am Ende einer Kette sitzt, während im anderen Falle die polare Gruppe beiderseitig von Kohlenwasserstoffketten eingeschlossen wird. (Vgl. das Assoziationsschema S. 222.) Diese Annahme wird gestützt durch die von G. W. Stewart angestellten Röntgenuntersuchungen an flüssigen Alkoholen. Er findet, dass es zwei Typen von Molekularassoziation gibt. Wenn die *OH*-Gruppe an ein am Ende befindliches Kohlenstoffatom ange-

homologen Reihe der Fettsäuren der Dipoleinfluss zu überwiegen scheint (das Moment der Ameisensäure ist grösser als das der Essigsäure, vgl. S. 220), zeigt sich in dem Anwachsen von U beim Übergang zu höheren Gliedern offensichtlich der überwiegende Einfluss der Polarisierbarkeit der Kohlenwasserstoffreste.

Die Kondensation der einfachen Fettsäuremoleküle beim Übergang vom Dampfzustand zur Flüssigkeit verläuft also so, dass sich Doppelmoleküle bilden unter praktisch ausschliesslicher Beteiligung der *COOH*-Gruppen und die Doppelmoleküle ihrerseits zum Teil zu höheren Komplexen polymerisieren, wobei neben den Dipolkräften bzw. Quadrupolkräften vor allem die Polarisierbarkeit der Kohlenwasserstoffreste eine mit wachsender Kette zunehmende Rolle spielt. Die hierbei frei werdende Energie ist wenigstens in den ersten Gliedern der homologen Reihe kleiner als die bei der Bildung der Doppelmoleküle, während hingegen in den höheren Gliedern Q und U sich einander angleichen.

b) Ailgemeine Betrachtungen über Assoziation von Dipolmolekülen.

Es erhebt sich nun die prinzipielle Frage, ob allgemein im Kondensat (im flüssigen Zustand) energetisch besonders ausgezeichnete Doppelmoleküle vorliegen, die zu mehr oder weniger losen Komplexen weiter assoziieren, oder ob im allgemeinen die Bildung eines bestimmten, energetisch besonders stabilen Zweierkomplexes nicht stattfindet (die Fettsäuren würden dann eine Ausnahme bilden), sondern lediglich eine Reihe von energetisch nicht sonderlich unterschiedenen Komplexen existieren. In diesem Zusammenhang ist es ferner wichtig zu entscheiden, in welchen Fällen es überhaupt zur Bildung stöchiometrisch definierter Komplexe in den flüssigen Substanzen und Lösungen kommt und in welchen Fällen eine einfache der Ionensolvatation entsprechende Dipolsolvatation vorliegt, wobei es sich im letzteren Falle also nur um eine mehr oder weniger starke gegenseitige Orientierung und Polarisation der Moleküle handeln würde.

Zunächst wollen wir diese Fragen an Hand der Ergebnisse der Messungen der Molarpolarisation von in Benzol gelösten Molekülen erörtern. In den letzten Jahren ist häufig der Versuch gemacht

lagert ist, so sind die Moleküle paarweise mit den endständigen *OH*-Gruppen verbunden. Ist dagegen die *OH*-Gruppe an ein mittelständiges Kohlenstoffatom gebunden, so erfolgt die Assoziation durch Zusammenlagerung der Ketten (G. W. Stewart, Physic. Rev. (2), **35**, 296. 1930).

worden, auf Grund der Konzentrationsabhängigkeit der Molarpolarisation der in Benzol gelösten Moleküle Assoziationsgrade zu berechnen[1]) unter der Voraussetzung, dass sich (wenigstens in nicht zu konzentrierten Lösungen) nur bestimmte stöchiometrisch definierte Zweierkomplexe bilden und dass diese sich, gemäss der von DEBYE[2]) gegebenen qualitativen Vorstellung, entweder nach dem Schema $\pm\mp$ oder $+-+-$ zusammenlagern. Es soll jetzt gezeigt werden, dass sich durch einen sinngemässen Ansatz die Ungültigkeit der solchen Berechnungen des Assoziationsgrades zugrunde liegenden Voraussetzungen erweisen lässt.

Setzen wir, wie es bisher stets bei solchen Betrachtungen gemacht worden ist, voraus, dass sich bei der Assoziation in verdünnten benzolischen Lösungen nur Zweierkomplexe bilden, und machen wir über die Grösse des Moments des Doppelmoleküls vorläufig keinerlei Voraussetzung, so können wir Orientierungspolarisation + Ultrarotglied der in Benzol gelösten Moleküle durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$\left(\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}-\frac{n_\infty^2-1}{n_\infty^2+2}\right)\frac{M_S\cdot S+M_B\cdot B}{d}=(S-2S_2)P_{S_1}+BP_B+S_2P_{S_2}. \quad (1)$$

ε ist die Dielektrizitätskonstante der Lösungen.

n_∞ ist der auf unendlich lange Wellen extrapolierte Brechungskoeffizient der Lösungen.

M_S ist das Molekulargewicht der gelösten Substanz.

M_B ist das Molekulargewicht des Benzols.

d ist die Dichte der Lösung.

S ist die Anzahl Mol Substanz in der Gesamtmenge Lösung.

S_2 ist die Anzahl Mol Doppelmoleküle.

B ist die Anzahl Mol Benzol in der Gesamtmenge Lösung.

P_{S_1} ist die Orientierungspolarisation + Ultrarotglied der einfachen Moleküle.

P_{S_2} ist die Orientierungspolarisation + Ultrarotglied der Doppelmoleküle.

P_B ist die Molarpolarisation des Benzols.

[1]) ERRERA, Leipziger Vorträge 1929, S. 107. H. ROLINSKI, Physikal. Z. **29**, 658. 1928. K. L. WOLF, Z. physikal. Ch. (B) **2**, 39. 1929. M. WOLFKE, Physikal. Z. **29**, 713. 1928 und **131**, 498. 1930. [2]) DEBYE, Handbuch der Radiologie **4**, 633. 1925.

Setzt man:

$$A = \left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} - \frac{n_\infty^2 - 1}{n_\infty^2 + 2}\right) \frac{M_S \cdot S + M_B \cdot B}{d} - S P_{S_1} - B P_B$$

und $\Delta = P_{S_2} - 2P_{S_1}$, so wird

$$S_2 = \frac{A}{\Delta}. \tag{2}$$

Ferner muss unter Voraussetzung stöchiometrisch bestimmter Zweierkomplexe ein wohldefiniertes Gleichgewicht zwischen Einer- und Zweiermolekülen bestehen. Nach dem Massenwirkungsgesetz gilt also:

$$V \cdot \frac{S_2}{(S - 2S_2)^2} = K. \tag{3}$$

$$\frac{V \cdot A \cdot \Delta}{\Delta^2 S^2 - 4 S A \Delta + 4 A^2} = K. \tag{4}$$

Setzt man nun nach dem Assoziationsschema von DEBYE entweder $\mu_2 = 2\mu_1$ oder $\mu_2 = 0$, also $P_{S_2} = 4P_{S_1}$ bzw. $P_{S_2} = 0$, so folgt

$$K' = \frac{V \cdot A \cdot P_{S_1}}{2P_{S_1}^2 S^2 - 4 S A P_{S_1} + 2A^2} \quad \left.\right\} \text{ für } \mu_2 = 2\mu_1, \tag{4'}$$

$$K'' = \frac{V \cdot A \cdot P_{S_1}}{-2P_{S_1}^2 S^2 + 4 S \cdot A P_{S_1} + 4A^2} \quad \left.\right\} \text{ für } \mu_2 = 0. \tag{4''}$$

Berechnet man nun mit Hilfe einer dieser Formeln [welche, richtet sich nach den Werten der Molarpolarisation bei verschiedenen Konzentrationen[1])] die Konstante des Massenwirkungsgesetzes aus, so zeigt sich, wie die in Tabelle 2 angeführten drei Beispiele solcher an den verschiedenartigsten Stoffen ausgeführten Berechnungen zeigen, dass die „Konstanten" keineswegs konstant sind.

Daraus ist zu folgern, dass die der Berechnung zugrunde liegenden Voraussetzungen nicht zutreffen und alle auf dieser Grundlage bisher berechneten Assoziationsgrade im günstigsten Falle als rohe Annäherung gelten können. Wir müssen also den Schluss ziehen, dass entweder die Annahme, dass die Moleküle sich nur nach dem Schema $\pm\mp$ oder $+-+-$ zusammenlagern, nicht zutrifft, oder dass nicht nur allein Zweierkomplexe vorliegen, sondern eine Reihe von verschiedenartigen Komplexen. Ausserdem kommt noch der S. 210 erwähnte Fall der Dipolsolvatation in Frage.

---

[1]) Bei einer Abnahme der Molarpolarisation mit der Konzentration wäre $\mu_2 = 0$ und es gälte also Formel (4″) im anderen Falle Formel (4′).

Tabelle 2.

c[1])	A	K
Campher		
0·0202	0·056	0·055
0·0301	0·128	0·064
0·0355	0·178	0·065
0·0501	0·488	0·070
Ameisensäurebornylester		
0·024	0·009	0·016
0·044	0·038	0·025
0·059	0·026	0·033
0·108	0·348	0·060
Borneol		
0·048	0·079	0·057
0·069	0·127	0·055
0·093	0·240	0·025
0·112	0·371	0·024

Es ist nun aber aus sterischen Gründen sehr wahrscheinlich, dass eine Aneinanderlagerung allein nach dem Schema $\pm\mp$ oder $+-+-$ nicht stattfindet, sondern dass die beiden Assoziationsschemata Grenzfälle darstellen, zwischen denen alle möglichen Zwischenformen[2]) möglich sind. Man kann daher die Inkonstanz der „Konstanten" in Tabelle 2 auf die nur angenäherte Gültigkeit des den Berechnungen zugrunde gelegten Assoziationsschemas zurückführen.

Die damit aber noch offene Frage, in welchen Fällen die Moleküle in Lösungen oder im flüssigen Zustand stöchiometrisch definierte Zweierkomplexe bilden oder eine Reihe von Komplexen verschiedener stöchiometrischer Zusammensetzung oder wann eine Dipolsolvatation vorliegt, lässt sich durch Rechnungen an dem umfangreichen Material der zahlreichen, vor allem von Beckmann und Schülern ausgeführten, Molekulargewichtsbestimmungen näher erörtern. Diese zeigen nämlich, dass es nicht möglich ist, die Konzentrationsabhängigkeit der gemessenen Molekulargewichte durch irgendwelche einfachen Dissoziationsgleichgewichte unter Anwendung des Massenwirkungsgesetzes zu verifizieren, was aus den in Tabelle 3 zusammengestellten Bei-

[1]) c ist die Konzentration der gelösten Substanz in Molenbrüchen. Die zur Berechnung nötigen Daten sind Messungen von K. L. Wolf und H. Donle und M. Donle und G. Volkert entnommen Z. physikal. Ch. (B) 8, 55 und 60. 1930.

[2]) Mit Momenten $\mu_2 \geqq 0 \leqq 2\mu_1$.

Tabelle 3. Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol.

Mol/Liter	$\frac{Mg}{Mg'}$	a	K_2
	Acetoxim		
0·0262	0·702	0·596	69·7
0·0997	0·566	0·868	249
	l-Campheroxim		
0·0269	0·729	0·541	47·9
0·0730	0·650	0·700	53·4
0·1538	0·603	0·794	60·8
0·3729	0·553	0·894	107
	Äthylalkohol		
0·0313	1·000	—	—
0·0939	0·913	0·175	1·36
0·2056	0·755	0·489	4·56
0·4279	0·557	0·885	7·81

Säure in g	Benzol in g	Mg gef.	K_2	K_3
	Ameisensäure			
0·183	21·1	90·3	0·12	2·0
0·286	22·4	90·6	0·14	4·4
0·536	22·2	99·2	—	5·8
	Propionsäure			
0·392	20·1	136	3·7	8·9
0·402	21·4	137	2·6	5·9
0·618	20·8	141	—	19
0·923	20·0	142	—	26
1·340	20·0	145	—	53

spielen solcher Rechnungen deutlich hervorgeht. Die Messungen und Rechnungen an den Fettsäuren sind von M. Trautz und W. Moschel[1]) ausgeführt. K_2 und K_3 in Tabelle 3 bedeuten, dass die Konstanten unter Zugrundelegung von Dimerie und Trimerie berechnet worden sind. Es ergibt sich also somit, dass in den Lösungen keine Assoziation nach einfachem Schema stattfindet. Aus dem Anwachsen der gemessenen Molekulargewichte geht vielmehr hervor, dass sich mit steigender Konzentration immer höhere Komplexe bilden bzw., dass die Solvatation immer mehr zunimmt. Dies ersieht man z. B. bei den organischen Fettsäuren und der Benzoesäure auch aus den Mes-

[1]) Trautz und Moschel, loc. cit.

sungen des Verteilungskoeffizienten zwischen Wasser und organischen Lösungsmitteln. Ist nämlich c_W die Anzahl Millimol in H_2O gelöster Substanz, c_B die analoge Menge in der organischen Flüssigkeit, so ist der Verteilungskoeffizient gegeben durch die Beziehung $K = \frac{c_W}{c_B^n}$, wobei die Zahl n angibt, wie vielfach molekular im Mittel die gelösten Moleküle in der organischen Flüssigkeit sind[1]). Man muss, um die Konstanz von K zu verifizieren, bei den Fettsäuren, wie dies das Beispiel der Verteilung von Essigsäure zwischen CCl_4 und H_2O der Tabelle 4 zeigt[2]), mit wachsender Konzentration zu immer höheren n übergehen, was beweist, dass die stöchiometrische Zusammensetzung der in CCl_4 gelösten Komplexe von der Konzentration abhängt.

Tabelle 4. Verteilung von Essigsäure zwischen Wasser und Tetrachlorkohlenstoff.

c_W	c_B	$\frac{c_W}{c_B}$	$\sqrt{c_W} : c_B$	$\sqrt[3]{c_W} : c_B$	$\sqrt[4]{c_W} : c_B$	$\sqrt[5]{c_W} : c_B$
0·292	4·87	0·060	0·111	0·140	—	—
0·363	5·42	0·067	0·111	0·132	—	—
0·725	7·98	0·091	0·107	0·113	—	—
1·07	9·69	0·110	0·107	0·106	0·103	—
1·41	10·7	0·132	0·111	0·105	0·102	0·100
0·179	11·3	0·158	0·118	0·107	0·102	0·0990
2·11	11·8	0·180	0·123	0·109	0·103	0·0988
4·20	12·7	0·330	0·161	0·127	0·113	0·105

Wir können also jetzt folgendes sagen: Trifft die Annahme stöchiometrisch definierter Komplexe überhaupt immer zu, so bilden die Moleküle in ihren Lösungen und in den unverdünnten flüssigen Substanzen nicht allein Zweierkomplexe, sondern eine Reihe verschiedenartiger Komplexe, deren Zahl und Art von der Konzentration abhängt.

Die Frage, inwieweit in den Lösungen bzw. in den unverdünnten Flüssigkeiten eine Reihe miteinander im Gleichgewicht befindlicher Komplexe bestimmter stöchiometrischer Zusammensetzung vorhanden sind, oder inwieweit es sich mehr um eine Solvatation, d. h. also um eine gegenseitige Ausrichtung und Polarisation benachbarter Dipole handelt,

[1]) Dabei ist angenommen, dass in H_2O vollständige Entassoziation eintritt.
[2]) Die Werte der Tabelle 4 sind Messungen von Herz und Levy entnommen (Herz und Levy, Z. Elektrochem. **11**, 818. 1905).

lässt sich nicht so eindeutig entscheiden[1]). Jedoch scheint die Auffassung einer Dipolsolvatation in manchen speziellen Fällen eine grössere Wahrscheinlichkeit zu haben, wie aus statistischen Rechnungen von DEBYE[2]) hervorgeht. DEBYE berechnet nämlich z. B. für Äthylalkohol das Verhältnis $\frac{\Delta'}{\Delta}$, d.h. die wirkliche molekulare Erniedrigung dividiert durch die aus der VAN 'T HOFFschen Formel ohne Berücksichtigung der Assoziation zu erwartenden molekularen Erniedrigung, unter Zugrundelegung einer statistischen Betrachtung, welche alle Konstellationen der Dipole zueinander mit dem aus dem BOLTZMANN-MAXWELLschen Prinzip gegebenen Gewicht berücksichtigt. Er findet gute Übereinstimmung mit dem Experiment.

Zusammenfassend lässt sich also folgendes sagen: Bei der Dipolassoziation zwischen gleichartigen Molekülen kommt es im allgemeinen nicht zur Bildung stöchiometrisch definierter Doppelmoleküle bzw. Dreiermoleküle, sondern es besteht wohl wahrscheinlich in den meisten Fällen entweder eine Reihe miteinander im Gleichgewicht befindlicher, bezüglich Zahl und Art der Assoziation verschiedener Komplexe oder teilweise auch eine dem Vorgang der Ionensolvatation entsprechende Dipolsolvatation. Nur in wenigen Fällen bei Molekülen mit hohem, wenig abgeschirmten Moment kommt es zur Bildung von definierten Doppelmolekülen, die dann auch im Dampfzustand in nachweisbaren Konzentrationen vorhanden sein können [Säuren mit *COOH*-Gruppen[3])]. Die für die Frage über den Zusammenhang von Reaktionsverlauf und Assoziation wichtige Entscheidung, ob bei der mehr oder weniger starken gegenseitigen Beeinflussung der Moleküle das Dipolfeld geschwächt oder verstärkt wird, ist auf Grund der Konzentrationsabhängigkeit der Molarpolarisation zu entscheiden (vgl. S. 212).

[1]) Eine Möglichkeit, auf experimentellem Wege solches zu entscheiden, ist eventuell mit Hilfe von Dispersionsmessungen mit kurzen elektrischen Wellen gegeben (vgl. DEBYE, Handbuch der Radiologie 4, 633. 1925 bzw. „Polare Moleküle", Leipzig 1929). Messungen dieser Art sind begonnen. [2]) DEBYE, loc. cit. [3]) Bei der Assoziation der *COOH*-Gruppen spielt nicht das resultierende Gesamtmoment der *COOH*-Gruppe sondern das Teilmoment der *CO*-Gruppe die ausschlaggebende Rolle (vgl. S. 234, Anmerkung 1). Die im Vergleich zu den Ketonen bedeutend stärkere Assoziation der Moleküle mit *COOH*-Gruppen kann auf eine die Assoziation besonders begünstigende Verzahnung der *CO*- und *OH*-Momente der assoziierenden *COOH*-Gruppen zurückgeführt werden.

2. Die Dipolmomente der $(COOH)_2$- und (*COOH*)-Gruppe in der homologen Reihe der Fettsäuren und der Benzoesäure.

a) Das Dipolmoment der $(COOH)_2$-Gruppe.

Die experimentellen Ergebnisse der dielektrischen Untersuchungen an den Fettsäuren und der Benzoesäure sind in der Tabelle 5 zusammengestellt[1]). Über die Bedeutung von c, ε, n und d vgl. S. 211. $P_1 - R_{1\infty}$ sind die gemessenen Orientierungspolarisationen + Ultrarot-

Tabelle 5.

c	ε	d	P_1
	Ameisensäure		
0·0886	2·397	0·8861	31·09
0·0776	2·380	0·8850	30·81
0·0462	2·340	0·8832	31·07
0·0459	2·337	0·8830	30·11
0·0414	2·334	0·8321	31·51
0·0364	2·325	0·8817	30·57

c	ε	n	d	$P_1 - R_{1\infty}$
		Essigsäure		
0·9307	7·745	1·3775	1·0272	29·89
0·8736	6·684	1·3865	1·0106	28·30
0·6622	3·969	1·4170	0·9600	24·30
0·5019	3·070	1·4370	0·9305	20·68
0·3756	2·713	1·4505	0·9140	18·06
0·2811	2·519	1·4605	0·9033	16·20
0·2284	2·455	1·4660	0·8975	14·75
0·1943	2·420	1·4695	0·8941	14·32
0·1637	2·397	1·4730	0·8912	14·36
0·1300	2·370	1·4760	0·8880	14·25
		Propionsäure		
0·9190	3·170	1·3916	0·9810	14·98
0·8324	3·030	1·4000	0·9662	14·79
0·6437	2·764	1·4200	0·9395	14·50
0·4423	2·530	1·4412	0·9180	12·63
0·3299	2·442	1·4585	0·9080	12·21
0·2490	2·390	1·4620	0·9010	11·49
0·2318	2·386	1·4640	0·8997	11·69
0·1923	2·365	1·4680	0·8965	11·37
0·1582	2·350	1·4720	0·8930	11·62
0·1491	2·345	1·4730	0·8926	11·54
0·1208	2·330	1·4759	0·8904	11·26
0·1093	2·326	1·4775	0·8893	11·34
0·0785	2·310	1·4806	0·8867	11·14

[1]) Über die Art der Berechnung der Momente usw. vgl. K. L. Wolf, Z. physikal. Ch. (B) **2**, 39. 1928. Physikal. Z. **31**, 227. 1930, ausserdem vgl. Anmerkung 1 S. 219.

Tabelle 5 (Fortsetzung).

c	ε	n	d	$P_1 - R_{1\infty}$
		Buttersäure		
0·9213	2·850	1·3997	0·9538	13·76
0·7074	2·700	1·4187	0·9350	13·81
0·5509	2·590	1·4325	0·9229	13·42
0·3328	2·446	1·4530	0·9047	13·12
0·3619	2·430	1·4560	0·9020	13·21
0·2126	2·384	1·4655	0·8950	13·23
0·1669	2·360	1·4703	0·8910	12·42
0·1269	2·338	1·4745	0·8884	12·39
0·1127	2·334	1·4762	0·8872	10·54
		Isovaleriansäure		
0·9290	2·753	1·4005	0·9280	14·61
0·7479	2·648	1·4154	0·9185	14·23
0·5326	2·524	1·4330	0·9075	13·62
0·3455	2·425	1·4510	0·8973	12·92
0·2676	2·393	1·4590	0·8935	12·86
0·1871	2·356	1·4674	0·8892	12·56
0·1532	2·343	1·4710	0·8874	12·00
0·1145	2·331	1·4755	0·8852	12·68
0·0895	2·332	1·4786	0·8836	12·12
0·0729	2·314	1·4805	0·8830	12·05
		Benzoesäure		
0·0508	2·315	1·4923	0·8933	8·08
0·0503	2·314	1·4923	0·8927	7·89
0·0459	2·310	1·4920	0·8916	8·13
0·0397	2·306	1·4918	0·8892	7·10
0·0335	2·300	1·4913	0·8877	6·61

glied der gelösten Moleküle. Bei der Auswertung der auf den unendlich verdünnten Zustand extrapolierten Orientierungspolarisationen + Ultrarotglied $P_0 - R_{1\infty}$ der Säuremoleküle zur Berechnung der Dipolmomente ist zu berücksichtigen, dass man nicht auf den monomolekularen Zustand extrapoliert, sondern auf einen Zustand, in welchem wir in unendlich verdünnten Lösungen Doppelmoleküle haben, die zu einem geringen Teil in einfache Moleküle zerfallen sind. Der Assoziationsgrad α_∞ in unendlich verdünnten Lösungen, die Orientierungspolarisationen + Ultrarotglied $P_{0\,\mathrm{I}} - R_{\mathrm{I}}$ und $P_{0\,\mathrm{II}} - R_{\mathrm{II}}$ der einfachen Moleküle und der Doppelmoleküle in unendlich verdünnten Lösungen und die gemessenen Orientierungspolarisationen + Ultrarotglied $P_0 - R_{1\infty}$ in unendlich verdünnten Lösungen hängen in folgender Weise zusammen:

$$(P_0 - R_{1\infty}) = (1 - \alpha_\infty)(P_{0\,\mathrm{I}} - R_{\mathrm{I}}) + \frac{\alpha_\infty}{2}(P_{0\,\mathrm{II}} - R_{\mathrm{II}}). \qquad (1)$$

Der Assoziationsgrad α_∞ in unendlich verdünnten Lösungen ist aus den auf S. 206 diskutierten Molekulargewichtsbestimmungen berechenbar. Die auf den unendlich verdünnten Zustand extrapolierten Werte $\frac{Mg'}{Mg}$ sind zusammen mit den hieraus berechneten Assoziationsgraden α_∞ in Tabelle 6 eingetragen.

Tabelle 6.

	$HCOOH$	CH_3COOH	C_2H_5COOH	C_3H_7COOH	C_4H_9COOH	C_6H_5COOH
$\frac{Mg'}{Mg}$	1·92	1·91	1·90	1·88	1·86	1·78
α	0·958	0·952	0·946	0·935	0·924	0·876

Eine genaue Angabe von $P_{0\,II}-R_{II}$ auf Grund der Beziehung 1 ist, da $P_{0\,I}-R_I$ unbekannt, nicht möglich. Wäre alles assoziiert, also $\alpha_\infty = 1$, so wäre

$$P_0 = \frac{1}{2}(P_{0\,II} - R_{II}). \qquad (2)$$

Rechnet man nach (2) unter Vernachlässigung des teilweisen Zerfalls die Momente der Doppelmoleküle aus, so ist der Fehler, den man dabei begeht, nicht sehr gross da α_∞ nahezu $= 1$ ist, und da der den Beitrag von $P_{0\,II}-R_{II}$ zu $P_{0\,I}-R_{I\,\infty}$ verringernde Einfluss von α_∞ (Formel 1) durch das Glied $(1-\alpha_\infty)\,(P_{0\,I}-R_I)$ im wesentlichen kompensiert wird, vorausgesetzt, dass $(P_{0\,I}-R_I)$ nicht allzusehr von $\frac{1}{2}(P_{0\,II}-R_{II})$ verschieden ist. Dies ist, wie später zu ersehen, angenähert der Fall. Die nach (2) berechneten Momente sind zusammen mit den Orientierungspolarisationen $P_0-R_{1\infty}$-Ultrarotglied der Moleküle in unendlich verdünnten Lösungen und mit dem auf unendlich lange Wellen extrapolierten Molarrefraktionen $R_{1\infty}$ in Tabelle 7 aufgeführt[1]). Die Momentwerte der Fettsäuren lassen einen deutlichen Gang beim Übergang von $(Ameisensäure)_2$ zu $(Essigsäure)_2$ erkennen. Dagegen ist der Unterschied der Momentwerte von $(Essigsäure)_2$ und $(Propionsäure)_2$ wesentlich geringer und verschwindet mit wachsender Länge der Kette.

[1]) Die bereits an anderer Stelle von K. L. Wolf (Physikal. Z. **31**, 227. 1930) vorläufig mitgeteilten Momentwerte der Fettsäuren sind unter Annahme des monomolekularen Zustandes berechnet worden, sind also hier mit $\sqrt{2}$ multipliziert. Bei Ameisensäure und Buttersäure sind ausserdem durch ergänzende Messungen die Momentwerte noch etwas verbessert worden.

Tabelle 7.

Name	$(P_0 - R_{1\infty})$-U.R.Gl.	$R_{1\infty}$	$\mu \cdot 10^{18}$ der Doppelmoleküle
Ameisensäure	20·78	8·5	1·45
Essigsäure	11·5	12·8	1·04
Propionsäure	8·4	16·0	0·88
Buttersäure	9·05	21·9	0·93
Isovaleriansäure	8·2	26·2	0·89
Benzoesäure	3·0	34·1	0·56

C. P. Smyth und H. E. Rogers[1]) finden für Essigsäure und Buttersäure Momentwerte die praktisch Null sind, indem sie das Ultrarotglied wesentlich grösser ansetzen als es hier geschehen ist und ausserdem von einer Multiplikation mit $\sqrt{2}$ Abstand nehmen. Wegen der Unsicherheit im Ultrarotglied ist es wohl möglich, dass die in Tabelle 7 angegebenen Momentwerte der Doppelmoleküle eventuell zu gross sind. Dagegen, dass sie Null sind, sprechen Messungen an Säureestern (vgl. S. 226), aus denen sich derselbe Gang der Momentwerte ergibt, wie wir ihn bei den Säuredoppelmolekülen finden. Ausserdem ist der Momentwert Null unverträglich mit der starken Konzentrationsabhängigkeit der Molarpolarisation der Essigsäure- und Ameisensäuredoppelmoleküle (vgl. weiter unten), da es sehr unwahrscheinlich ist, dass allein die Elektronenpolarisation und das Ultrarotglied in so hohem Masse von der Konzentration abhängen. Wir können also die in Tabelle 7 angeführten Momentwerte der Doppelmoleküle als obere Grenzwerte von jedenfalls endlichen Momenten betrachten[2]).

Die Orientierungspolarisationen + Ultrarotglied der gemessenen bimolekularen Säuren sind in Abhängigkeit von der Konzentration in Fig. 2 gezeichnet worden. Die $(P_1 - R_{1\infty})$-Werte müssten, wenn keine gegenseitige Beeinflussung der Doppelmoleküle stattfände, alle für alle Konzentrationen konstant sein. Wir beobachten aber eine von $(\text{Ameisensäure})_2$ zu $(\text{Buttersäure})_2$ abnehmende Konzentrationsabhängigkeit der Molekularpolarisation. Die Konzentrationsabhängigkeit der Molekularpolarisation der Isovaleriansäure ist grösser als die der Buttersäure. Die abnehmende Konzentrationsabhängigkeit der

[1]) G. P. Smyth und H. E. Rogers, J. Am. chem. Soc. **52**, 1824. 1930.
[2]) Die von J. W. Williams gemessenen Momente von Benzoesäure und Cyclohexancarbonsäure in Benzol sind auf alle Fälle zu hoch, da er nicht das Ultrarotglied berücksichtigt; auch trägt er nicht der Existenz von Doppelmolekülen Rechnung. (Williams, Chem. Rev. **6**, 589. 1929 und J. Am. chem. Soc. **52**, 1831. 1930.)

$(P_1 - R_{1\infty})$-Werte beim Übergang von Ameisensäure zu Buttersäure beweist eine abnehmende gegenseitige Beeinflussung der Doppelmoleküle. Der Grad der gegenseitigen Beeinflussung hängt vom Moment der Zweiermoleküle, von dessen sterischen Abschirmung des Moments und der gegenseitigen Beeiflussung der Kohlenwasserstoffreste ab. Da von (Essigsäure)$_2$ zu (Buttersäure)$_2$ die Dipolmomente im wesentlichen konstant bleiben, so müssen wir auf eine von (Essigsäure)$_2$ nach (Buttersäure)$_2$ zunehmende sterische Abschirmung des Dipolmoments schliessen. Die sterische Abschirmung ist den Kohlenwasserstoffresten zuzuschreiben, deren Einfluss besonders gross sein muss, da in den Doppelmolekülen wie bei den Ketonen die polare Gruppe

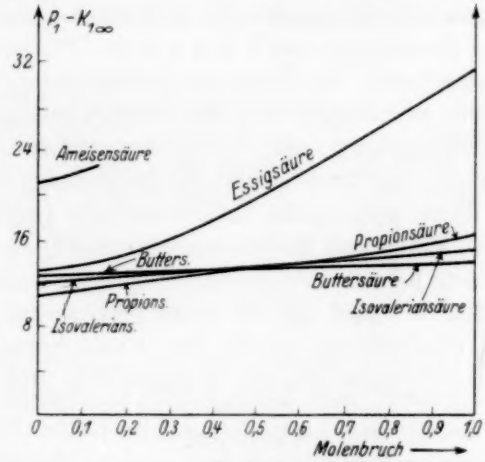


Fig. 2.

beiderseitig von Kohlenwasserstoffresten eingeschlossen wird (vgl. Assoziationsschema S. 222 und Ausführungen S. 220). Die starke Konzentrationsabhängigkeit der Molarpolarisation bei (Ameisensäure)$_2$ ist sowohl auf das grössere Moment als auf die sehr geringe sterische Abschirmung des Moments zurückzuführen. Die Tatsache, dass trotz zunehmender sterischer Abschirmung die Assoziation bei der (Isovaleriansäure)$_2$ grösser ist als die der (Buttersäure)$_2$, zeigt deutlich den mit wachsender Kette steigenden Einfluss der gegenseitigen Beeinflussung der Kohlenwasserstoffreste, der sich zahlenmässig aus dem Verlauf der U-Werte (S. 208) ableiten liess. Bereits bei der Diskussion des Verlaufs der U-Werte ist darauf hingewiesen worden, dass in höheren Gliedern der Dipoleinfluss mit wachsender Kettenlänge zurücktritt

und die zwischen den Kohlenwasserstoffreste W bestehenden Kräfte eine gesteigerte Rolle spielen.

Der Gang der sterischen Abschirmung der Doppelmoleküle lässt sich weiterhin ersehen, wenn man den „effektiven Radius" Q der Dipolwirkung berechnet, d. h. also den Radius, der angibt, bis auf welche Entfernung der Dipol scheinbar wirksam ist. Dies ist möglich auf Grund der von R. MARTIN[1]) angegebenen Beziehung:

$$\lambda = \frac{\mu^2}{3a}\left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right) N_L, \qquad (1)$$

die die molare Energie λ der gegenseitigen Beeinflussung der Dipole in Abhängigkeit vom Moment μ, zum effektiven Radius a und zur Dielektrizitätskonstante $W\varepsilon$ ausdrückt. λ ist gegeben durch die Arbeit, die man bei der Entfernung von 1 Mol aus der Flüssigkeit gegen die Dipolkräfte leisten muss. Im Falle der Fettsäuredoppelmoleküle ist $\lambda = 2U$[2]) (S. 208), vermindert um den Energiebetrag, der auf die gegenseitige Beeinflussung der Kohlenwasserstoffreste zurückzuführen ist[3]). Wegen der Unsicherheit der Berechnung dieses Energiebetrages[3]) sind die so berechneten Radien nur sehr angenähert richtig. Die für Ameisen-, Essig- und Heptansäure mittels der in Tabelle 1 angegebenen U-Werte berechneten effektiven Radien a sind in Tabelle 8 zusammengestellt. U' sind die die reine Dipolwirkung enthaltenen Energien. Bei $(\text{Essigsäure})_2$ wurde die Verdampfungswärme von Äthan und bei $(\text{Heptansäure})_2$ die doppelte von Hexan abgezogen.

Tabelle 8.

Name	T_S	ε	μ	$2U$	$2U'$	$a \cdot 10^8$
Ameisensäure	101	58·5	1·448	4·24	—	1·33
Essigsäure	118	6·29	1·04	3·82	2·12	1·26
Heptansäure	223	2·5	0·88	10·64	~ 0	~ 0

Wir ersehen in der Tat, dass mit wachsender Kettenlänge der effektive Wirkungsradius deutlich abnimmt, d. h. dass das Dipolmoment immer mehr abgeschirmt wird. Da die Messungen viel zu angenähert sind, geben sie nur den relativen Verlauf der a-Werte in der homologen Fettsäurereihe richtig wieder. Jedenfalls ist in der Heptansäure die Dipolwirkung schon ausserordentlich klein.

[1]) R. MARTIN, Phil. Mag. **9**, 57. 423. 1930.

[2]) Da sich U auf $^1/_2$ Mol Doppelmoleküle bezieht, muss $\lambda = 2U$ gesetzt werden.

[3]) Vgl. R. MARTIN, loc. cit.

b) Das Moment der *COOH*-Gruppe.

Eine Berechnung der Momentwerte der Einzelmoleküle aus denen der Doppelmoleküle ist nur dann möglich, wenn man sich genauere Vorstellungen über den Assoziationsmechanismus machen kann. Jedoch ist dies im vorliegenden Falle nicht möglich. Die Annahme einer Zusammenlagerung nach dem Schema $+-+-$, die zu der Beziehung $\mu_2 = 2\mu_1$ führen würde, ist zu unsicher. Man hat sich die Assoziation der *COOH*-Gruppe etwa nach dem Schema 1 und 2 der Fig. 3 vorzustellen. Berücksichtigt man, dass es zwischen den gezeichneten Lagen alle möglichen Zwischenformen geben kann, so ergibt sich ohne weiteres die Schwierigkeit einer auf Grund irgendeines angenommenen Modells des Doppelmoleküls ausgeführten Be-

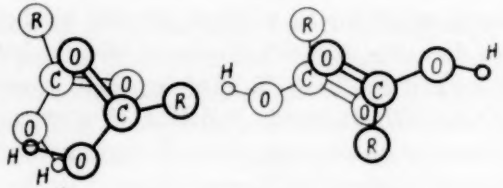


Fig. 3.

rechnung des Einzelmomentes der *COOH*-Gruppe. Erst durch Messungen der Temperaturabhängigkeit der Molarpolarisationen der Fettsäuren bei höheren Temperaturen, bei denen teilweise Entassoziation eintritt, wäre es bei Berücksichtigung des Assoziationsgrades möglich, die Momentwerte der Einzelmoleküle zu bestimmen (vgl. weiter unten).

Im Hinblick auf die Untersuchungen von Hassel und Uhl[1]) über Momentmessungen in Äther und anderen polaren Lösungsmitteln und unter Berücksichtigung des Umstandes, dass die Fettsäuren durch das Dipolfeld der Äthermoleküle entassoziiert werden, könnte eine Dipolmomentmessung in Äther wünschenswert erscheinen. Jedoch sind wegen des unübersehbaren Einflusses des Feldes der Lösungsmittelmoleküle Momentmessungen in polaren Lösungsmitteln prinzipiell abzulehnen, zum mindesten aber dann, wenn es sich um Moleküle mit mehreren polaren gegeneinander drehbaren Gruppen

[1]) O. Hassel und A. H. Uhl, Z. physikal. Ch. (B) **8**, 187. 1930.

handelt, wie im vorliegenden bei der *COOH*-Gruppe[1]), oder wenn stark polarisierbare Moleküle vorliegen[1]). Die von C. P. Smyth und H. E. Rogers ausgeführten Dipolmomentmessungen von Essigsäure in Äther ergeben unter Berücksichtigung des Assoziationsgrades der Säuremoleküle das Moment $\mu = 1{\cdot}4 \cdot 10^{-18}$ in auffallend guter Übereinstimmung mit dem von C. T. Zahn am Essigsäuredampf bei hohen Temperaturen gemessenen Moment $\mu = 1{\cdot}4 \cdot 10^{-18}$ (vorläufig noch nicht publiziert, vgl. Smyth und Rogers, loc. cit.). Trotzdem möchten wir unsere Einwände gegen die Messungen in Äther aufrecht erhalten und eine reelle Bedeutung nur den Werten von Zahn zuschreiben, wobei aber zu berücksichtigen ist, dass gerade zu diesen Messungen noch keine näheren Mitteilungen vorliegen. Eine angenäherte Angabe des Moments der *COOH*-Gruppe ist auf Grund der von K. L. Wolf und von Eucken und Meyer[2]) entwickelten Vorstellungen über Bindungsmomente möglich. Es ergeben sich für die beiden extremen Konstellationen der *CO*- und *OH*-Momente zueinander die Momente $\mu = 1{\cdot}1 \cdot 10^{-18}$ und $\mu = 3{\cdot}7 \cdot 10^{-18}$. Infolge der grossen Feldbeeinflussung des *CO*- und *OH*-Moments [vgl. K. L. Wolf[3]) und L. Meyer[3])] wird in Übereinstimmung mit dem von C. T. Zahn gefundenen Momentwert der Essigsäure (s. oben) bei Zimmertemperatur die dem Momentwert $\mu = 1{\cdot}1 \cdot 10^{-18}$ zukommende Konfiguration die wahrscheinlichere sein. Jedoch stellen die mit Hilfe der Bindungsmomente berechneten *COOH*-Momente nur angenäherte Werte dar, da bei Rechnungen dieser Art die gegenseitige zum Teil sehr starke Beeinflussung der Momente, die in der *COOH*-Gruppe besonders gross ist[4]), nicht be-

[1]) Wo eine Aufrichtung von $\begin{matrix} O & H \\ | & | \\ C & -O \end{matrix}$ stattfinden kann durch Komplexbildung der Dipollösungsmittelmoleküle mit der *CO*- sowohl wie mit der *OH*-Gruppe. (Vgl. die Versuche S. 231 über die Anlagerung von H_2O an Fettsäuren, ferner die von Hassel und Uhl beobachteten Abweichungen im Falle Äther-Chloroform. Hier führt die starke Polarisierbarkeit sogar zu einer Molekülverbindung. Philip, Z. physikal. Ch. **24**, 29. 1897, ferner Weissenberger, Schuster, Liebscher, Monatsh. Ch. **46**, 295. 1925.) [2]) K. L. Wolf, Z. physikal. Ch. (B) **3**, 128. 1929. Eucken und Meyer, Physikal. Z. **30**, 397. 1929. [3]) K. L. Wolf, Trans. Farad. Soc. 1930 und L. Meyer, Z. physikal. Ch. (B) 8, 27. 1930. [4]) Die starke Einwirkung des *CO*-Moments auf das *OH*-Moment ist wohl auch die Ursache der sauren Eigenschaften der *OH*-Gruppe in den organischen Säuren mit einer *COOH*-Gruppe (vgl. K. L. Wolf, Z. physikal. Ch. (B) **3**, 138. 1929). Ferner geht der starke Einfluss des *CO*-Moments auf das *OH*-Moment aus den Raman-Spektren der Moleküle mit einer *COOH*-Gruppe hervor. Es tritt nämlich in der *COOH*-Gruppe eine starke Verwaschung der charakteristischen *CO*-Frequenz auf, im Gegensatz zu den Molekülen mit nur einer *CO*-Gruppe.

rücksichtigt wird. Ferner muss bei der Berechnung der Momente der deformierenden Wirkung des *H*-Kerns Rechnung getragen werden[1]).

Wenn also somit, mit Ausnahme der Essigsäure, eine genauere Kenntnis der Einzelmomente der homologen Fettsäuren vorläufig fehlt, so ist es doch möglich, auf Grund von Messungen an Fettsäureestern, wenn man Ester mit derselben alkoholischen Gruppe betrachtet, sich eine Vorstellung über den relativen Gang des *COOH*-Momentes in der homologen Reihe zu machen. In der folgenden Tabelle 10 sind die von H. Donle und K. L. Wolf[2]) gemessenen Ameisen-, Essig- und Propionsäurebornylester und Ameisen- und Essigsäurementhylester angeführt. Ausserdem sind die von J. Gross und K. L. Wolf[3]) gemessenen Momentwerte der Essigsäureäthyl -butyl- und -isobutylester mit aufgenommen, um zu zeigen, dass eine Abhängigkeit der Momentwerte vom Alkoholrest nicht besteht.

Was zunächst den Einfluss der Alkoholgruppe anbetrifft, so könnte man erwarten, dass durch die Raumbeanspruchung der Alkoholgruppen eine das Moment verändernde Winkeländerung zwischen *OH* und *CO* auftritt, bzw. dass die verschiedenen Massen der verschiedenartigen Alkoholgruppen eine Änderung der Schwingungsamplitude des *CO*- und *OR*-Moments zur Folge haben. Wir ersehen aus Tabelle 10, dass die Momentwerte der Säureester unabhängig vom alkoholischen Rest sind[4]). Dies steht in Zusammenhang mit der starken inner-

[1]) Die deformierende Wirkung des *H*-Kerns geht z. B. aus dem Vergleich der Momente der Aldehyde und Ketone oder der Alkohole und Äther hervor (vgl. Tabelle 9). Auf Grund der von Eucken und Meyer angegebenen Bindungsmomente sollte man dagegen für *HCOOH* und CH_3COOH gleiches Moment erwarten.

Tabelle 9.

Alkohole und Äther	$\mu \cdot 10^{18}$	Aldehyde und Ketone	$\mu \cdot 10^{18}$	Chloride	$\mu \cdot 10^{18}$	Cyanide	$\mu \cdot 10^{18}$
H_2O	1·84	*HCOH*	—	*HCl*	1·03	*HCN*	2·65
CH_3OH	1·68	C_3H_5COH	2·4	CH_3Cl	1·97	CH_3CN	3·11
CH_3OCH_3	1·32	$C_3H_5COC_3H_5$	2·73				

[2]) H. Donle und K. L. Wolf, Z. physikal. Ch. (B) **8**, 55. 1930. [3]) Die Momente wurden am hiesigen Institut im Rahmen einer grösseren Untersuchungsreihe an Säureestern gemessen. Eine ausführliche und endgültige Publikation der gemessenen Momente wird noch erfolgen. [4]) Ob nicht eventuell bei den tertiären Butylestern ein solcher Effekt auftritt sollen erst die Messungen zeigen. Die Messungen sind im Rahmen der übrigen Estermessungen bereits in Angriff genommen.

molekularen Feldwirkung zwischen CO und OR, die nicht wesentlich von der zwischen CO und OH verschieden sein dürfte und daher, wie aus den Rechnungen von L. MEYER hervorgeht, grösser als $10\,kT$ ist.

Tabelle 10.

Ester	$\mu \cdot 10^{18}$	Ester	$\mu \cdot 10^{18}$
Ameisensäurementhylester . .	2·06	Propionsäurebornylester . . .	1·84
Essigsäurementhylester	1·83	Essigsäureäthylester	1·83
Ameisensäurebornylester . . .	2·04	Essigsäurebutylester	1·84
Essigsäurebornylester	1·87	Essigsäureisobutylester	1·86

Betrachten wir nun die Abhängigkeit des Moments vom Säurerest, so ergibt sich eindeutig eine Änderung des Moments nur beim Übergang vom Ameisensäure- zum Essigsäureester. Diese Änderung geht analog der bei den Doppelmolekülen beobachteten.

Wir können also sowohl, was den Gang der Momente der $(COOH)_2$-Gruppe als auch den der $(COOH)$-Gruppe anbetrifft, mit Sicherheit eine Änderung des Moments beim Übergang von Ameisensäure zu Essigsäure annehmen, und zwar ist die Änderung des Moments wahrscheinlich auf die deformierende Wirkung des H-Kerns zurückzuführen. Im übrigen sind die Momente von Essigsäure, Propion-, Butter- und Isovaleriansäure innerhalb der Fehler nahezu konstant.

Es sei schliesslich noch darauf hingewiesen, dass analog der Abnahme der Momente von Ameisensäure nach Essigsäure eine Abnahme der Dissoziationskonstanten in wässeriger Lösung zu beobachten ist, während dagegen die Dissoziationskonstanten von Essigsäure bis Caprylsäure im wesentlichen konstant sind. Dies ist von Wichtigkeit bei einer Diskussion des ursächlichen Zusammenhangs zwischen den polaren Eigenschaften der Fettsäuren und ihrem elektrochemischen Verhalten.

3. Die polaren Eigenschaften der Fettsäuren und ihr elektrochemisches Verhalten.

Wollen wir auf Grund der Kenntnisse über die Grösse der Momente der Fettsäuren und deren sterische Abschirmung usw. untersuchen, ob und wie weit Zusammenhänge zwischen polaren Eigenschaften und elektrolytischer Dissoziation der Fettsäuren in H_2O bestehen, so müssen wir die gegenseitige Dipolwirkung der Säure- und H_2O-Moleküle untersuchen. Da eine Wechselwirkung zweier Dipolmoleküle

sich in den Werten ihrer Molarpolarisation äussert, so wurden dielektrische Untersuchungen angestellt an Säure-, Wasser-, Benzolmischungen. Bevor wir jedoch die Messergebnisse näher diskutieren, müssen wir auf die der elektrolytischen Dissoziation zugrunde liegenden Elementarprozesse etwas näher eingehen. Auf Grund der von KOSSEL, FAJANS, BORN u. a. angestellten Überlegungen über den Mechanismus des Lösungsvorganges und der Dissoziation können wir den Prozess der Auflösung und Dissoziation der Fettsäuren in H_2O folgendermassen betrachten:

Wir gehen von den flüssigen Säuren aus. Unter Zufuhr der Assoziationswärme A pro Mol wird in wässeriger Lösung die Assoziation der Säuremoleküle aufgehoben. Dann muss die Ionisierungsarbeit J geleistet werden, wobei H^+- und S^--Ionen entstehen. H^+ bildet mit H_2O H_3O^+, das weiter hydratisiert. Dabei werden die Energiebeträge H_{H_2O} (Protonenaffinität des H_2O) und $W_{H_3O^+}$ frei, und ausserdem, infolge der Hydratation des Anions S^- und der undissoziierten Säure HS, die Energien $W_{S'}$ und W_{HS}. Ist Q_L die Lösungswärme von 1 Mol Säure in soviel Mol H_2O als der der Berechnung zugrundeliegenden Konzentration entspricht und ist α der Dissoziationsgrad bei dieser Konzentration, so erhält man:

$$-Q = A + \alpha J - \alpha H_{H_2O} - \alpha W_{H_2O} - \alpha W_{S'} - W_{HS}(1-\alpha).$$

$$\alpha = \frac{-Q_2 - A + W_{HS}}{J - H_{H_2O} - W_{H_2O} - W_{S^-} + W_{HS}}. \tag{1}$$

Dabei ist:

$$\alpha = \sqrt[2]{K \cdot V + \frac{K^2 V^2}{4}} - \frac{K \cdot V}{2},$$

wenn K die Dissoziationskonstante und V das Volumen ist, in dem 1 Mol Substanz gelöst ist.

Wir wollen jetzt sehen, wie weit die in Gleichung (1) eingehenden Energiewerte sich mit den polaren Eigenschaften der Säuremoleküle in Zusammenhang bringen lassen. Dabei ist vor allem die relative Änderung der einzelnen Fundamentalgrössen in der homologen Fettsäurereihe von Interesse.

A: Die Arbeit A, die man bei der Auflösung der Fettsäuren gegen die Kräfte leisten muss, die zu einer Polymerisation der Fettsäuremoleküle im flüssigen Zustand führen, ergibt sich als Summe der in Tabelle 1 auf S. 208 angeführten Energien Q und U, wie ohne weiteres aus den Ausführungen S. 209 hervorgeht. Dort ist auch bereits

das Wesentliche über den Zusammenhang von Q und U und den polaren Eigenschaften der Fettsäuren gesagt. Wie aus den in Tabelle 1 angeführten Daten zu ersehen ist, nimmt die Summe $Q+U$ in der homologen Reihe der Fettsäuren von Ameisensäure zu Heptansäure ab.

W_{HS}: Der Prozess der Wasseranlagerung spielt beim Ionisationsvorgang $HS = H^+ + S^-$ eine entscheidende Rolle, da die Feldwirkung des H_2O-Dipols auf den $COOH$-Dipol eine die Ionisation bedingende Ladungsverschiebung in der $COOH$-Gruppe zur Folge hat. Da also somit die Hydratisierung der Säuremoleküle mit einer Änderung der Ladungsverteilung verbunden ist und diese sich in einer Änderung der Molarpolarisation der Säuremoleküle äussern muss, so haben wir, wie bereits oben gesagt, dielektrische Messungen an Säure-, Wasser-, Benzolmischungen angestellt.

Als Ergebnis dieser Messungen (näheres vgl. Abschnitt 4) finden wir, dass eine starke Beeinflussung der Säuremoleküle durch die H_2O-Dipole stattfindet, und zwar nimmt der Grad der gegenseitigen Beeinflussung von Essigsäure nach Isovaleriansäure ab und ist daher weitgehend von sterischen Einflüssen abhängig. Die H_2O-Moleküle verursachen unter Anlagerung sowohl an die Einer- wie Zweiermoleküle im Benzol einen teilweisen Zerfall der Doppelmoleküle unter Störung des Gleichgewichts $S_2 = 2\,S_1$. Dies erklärt ohne weiteres die Zunahme der Molarpolarisation der Säure bei H_2O-Zusatz. Über die Grösse und Art der Assoziationskomplexe mit H_2O lassen sich auf Grund solcher Messungen keine Aussagen machen[1]), so dass eine eindeutige Auswertung der Messungen für den Vorgang der Hydratation der einfachen Säuremoleküle nicht möglich erscheint, und daher versucht werden soll, durch Überlegungen anderer Art davon Kenntnis zu bekommen.

Wir sind berechtigt, uns die Hydratation der einfachen Säuremoleküle in Wasser in Analogie zur Assoziation der einfachen Säuremoleküle untereinander (etwa in Benzol) so vorzustellen, dass zunächst ein Molekül H_2O mit einem einfachen Molekül Säure ein stöchiometrisch definiertes Monohydrat bildet, da im Falle von Essigsäure auf Grund von Dichtemessungen [Oudemans[2])], von Viskositätsmessungen

[1]) Vgl. Bell, Z. physikal. Ch. (A) **150**, 20. 1930. Bell kommt auf Grund von Messungen der maximalen Löslichkeit von H_2O in Benzol-Säuremischungen (ähnlich wie sie auf S. 233 beschrieben sind) zum gleichen Ergebnis. [2]) Oudemans, Ber. Fortschr. Ch. **1866**, 302.

[TSAKALOTOS[1])] und von kryoskopischen Messungen [J. KENDALL[2])] ein solches Hydrat sich hat nachweisen lassen. Das primär gebildete Hydrat wird weiter hydratisieren zu einem stöchiometrisch mehr oder weniger undefinierten Komplex. Dies entspricht vollständig der auf S. 206 u. f. eingehend behandelten Doppelmolekülbildung und deren weiteren Solvatation in der flüssigen Säure. Auf Grund dieses Bildes können wir gemäss den Ausführungen S. 207 und 208 eine Abnahme der Hydratationsenergie W_{HS} von der Ameisensäure zur Isovaleriansäure erwarten.

W_{S^-}: Zur Abschätzung der Hydratationswärmen der Säureanionen in der homologen Fettsäurereihe können wir uns einer von N. BJERRUM und E. LARSON[3]) aufgestellten Beziehung über den Ionenverteilungskoeffizienten in zwei Medien und der Dissoziationskonstanten in diesen Medien bedienen. Es ist, wenn K_{Al} die Dissoziationskonstante in Alkohol und K_W die in H_2O bedeutet

$$\log K_W - \log K_{Al} = \Delta K = P_{H^+} + P_{S^-},$$

wobei P_{H^+} der Verteilungskoeffizient des Wasserstoffions und P_{S^-} der elektrische Anteil des Verteilungskoeffizienten des Säureanions ist. Für dieses Glied gilt nach BJERRUM

$$P_{S^-} = \frac{\varepsilon_0^2}{2akT}\left(\frac{1}{\varepsilon_{Al}} - \frac{1}{\varepsilon_W}\right)\log e.$$

ε_0 ist die Ionenladung, a der effektive Ionenradius, T die absolute Temperatur, ε_{Al} und ε_W die Dielektrizitätskonstante des Alkohols und des Wassers. In Tabelle 11 sind die für $T = 298°$ mit den von H. GOLDSCHMIDT[4]) gemessenen Dissoziationskonstanten von Ameisen-, Essig- und Benzoesäure in Alkohol berechneten ΔK eingetragen. Weiter sind die aus den ΔK mit dem von BJERRUM und LARSON angegebenen P_{H^+} berechneten P_{S^-}-Werte und die aus den P_{S^-}-Werten berechneten effektiven Radien a angeführt.

Tabelle 11.

Name	ΔK	P_{S^-}	a
Ameisensäure	5·48	2·98	1·055
Essigsäure	5·98	3·45	0·91
Benzoesäure	6·25	3·75	0·84

[1]) TSAKALOTOS, C. r. **146**, 1146, 1272. [2]) KENDALL, J. chem. Soc. London 39, 2303. 1917. [3]) N. BJERRUM und E. LARSON, Z. physikal. Ch. (A) **127**, 358. 1927. [4]) H. GOLDSCHMIDT, Z. physikal. Ch. **127**, 358. 1927 und **99**, 144. 1921.

Ob die Abnahme von a von Ameisensäure nach Essigsäure reell ist, lässt sich bei der Unsicherheit der Berechnung nicht mit Sicherheit entscheiden[1]). Da es sich hier um effektive Radien handelt, die keinerlei Aussagen über Ionenvolumina machen, so ist eine genauere Diskussion des Zusammenhangs zwischen polarem Bau des Anions und effektivem Radius erst auf Grund eines sehr umfangreichen Materials möglich. Vorläufig können wir, da nach BORN, BJERRUM u. a. der Ausdruck

$$\frac{e}{2a}\left(1-\frac{1}{\varepsilon_W}-\frac{1}{\varepsilon_W^2}\frac{d\varepsilon_W}{dT}\right)$$

ein approximatives Mass der Hydratationswärmen ist, und da die Wirkungsradien des Essigsäureions und des Ameisensäureions nach Tabelle 25 nahezu gleich sind, nur folgern, dass auch deren Hydratationsvermögen sich nicht sehr stark voneinander unterscheiden werden. Wir können etwa schreiben:

$$W_{S^-_{\text{Ameisens.}}} \leqq W_{S^-_{\text{Essigs.}}} < W_{S^-_{\text{Benzoes.}}}$$

J: Eine Abschätzung der Ionisationswärmen auf Grund der Beziehung (1) S. 227 ist, obwohl Π_{H_2O} und W_{H_2O} bekannt sind, Q_L experimentell messbar ist, und die anderen Grössen, von denen J gemäss der Beziehung (1) abhängt, sich, wie wir gesehen haben, qualitativ abschätzen lassen, nicht möglich, da sich nicht übersehen lässt, wie die in die Gleichung (1) eingehenden Energiedifferenzen und Summen in der homologen Reihe fallen oder steigen. Häufig wird unter Vernachlässigung der anderen der Dissoziation zugrundeliegenden Elementarvorgänge die Veränderung der Dissoziationskonstanten bei Substitution lediglich auf eine Änderung der Energie J zurückgeführt, und dies in Zusammenhang gebracht mit dem polaren Aufbau der Säuremoleküle[2]).

[1]) Da die von FAJANS und BORN ausgeführten Berechnungen der effektiven Radien von zahlreichen anorganischen Kationen und Anionen ein offenbar konformes Verhalten der Ionenvolumina und der effektiven Radien zeigen, läge es nahe, dies in Analogie hierzu für organische Ionen auch anzunehmen. Jedoch wäre dies nicht richtig, wie dies Rechnungen von BJERRUM an p-Nitrophenol, Pikrinsäure und anderen organischen Anionen zeigen, denen zufolge der effektive Radius von organischen Anionen stark von Substitutionen abhängig ist. Es wird daher auch im Falle Ameisensäure und Essigsäure, die im Vergleich zum CH_3 viel stärker deformierende Wirkung des H-Kernes einen ausschlaggebenden Einfluss auf die Ladungsverteilung und damit auf den effektiven Radius der COO'-Gruppe haben.
[2]) WEGSCHEIDER, Monatsh. Ch. **23**, 287. 1902. WALDEN, Handb. d. Chemie. OSTWALD-DRUCKER 1924, Bd. **4**, Teil 2, 164. EUCKEN, Lehrbuch der chemischen Physik 1929, S. 384.

Jedoch ist dies nicht ohne weiteres gerechtfertigt, da sich noch nicht sicher abschätzen lässt, wie weit die vom polaren Aufbau der Moleküle abhängigen Hydratationswärmen beim Dissoziationsprozess eine massgebende Rolle spielen.

Zusammenfassend lässt sich also folgendes sagen. Bildet man die Energiebilanz des Dissoziationsprozesses von organischen Fettsäuren in Wasser, so kommen für die die Aufspaltungsarbeit der assoziierten Säurekomplexe und die Ionisierungsarbeit leistenden Kräfte neben der Protonenaffinität des H_2O und der Hydratation des H_3O^+, die Hydratation des Säureanions und der undissoziierten Säure in Frage. Der Verlauf der Aufspaltungsarbeit der Säurekomplexe, der Hydratationsenergien des Säureanions und der einfachen Säuremoleküle in der homologen Reihe der Fettsäuren lässt sich unter Berücksichtigung des polaren Aufbaues der Säuremoleküle qualitativ abschätzen, jedoch ist dies noch nicht für die Ionisierungsarbeiten möglich, so dass eine eindeutige Diskussion des Zusammenhangs zwischen Dissoziationsvermögen und polarem Aufbau noch nicht möglich erscheint.

4. Dielektrische Messungen an H_2O-Säurelösungen in Benzol und Löslichkeitsbestimmungen von H_2O in Fettsäure-Benzolmischungen.

a) Dielektrische Untersuchungen an Säure-H_2O-Benzollösungen.

Die oben bereits bezüglich ihrer Ergebnisse diskutierten Messungen an Säure-, Benzol-Wassergemischen wurden wie folgt ausgeführt. Es wurden zu einer Benzol-Fettsäuremischung von einer gegebenen Konzentration wachsende Mengen H_2O zugesetzt und die Molarpolarisation der Mischung bestimmt. Man kann dann nach der Mischungsregel gemäss der Formel

$$P_1 = \frac{P_{123} - c_2 P_2 - c_3 P_3}{c_1}$$

die Molarpolarisation P_1 der Säuren bei den verschiedenen H_2O-Konzentrationen der Mischungen berechnen. c_1 ist die Konzentration der Säure in Molenbrüchen in der Gesamtmenge der Lösung, c_2 die analoge Menge des Benzols und c_3 die analoge Menge des Wassers. P_{123} = Orientierungspolarisation (P_{0123}) + Ultrarotglied (UR) der Lösung, $P_2 = P_{02} + UR$ des Benzols, $P_1 = P_{01} + UR$ der Säure und $P_3 = P_{03} + UR$ des Wassers. P_3 kann den Messungen von SÄNGER[1]) am H_2O-Dampf entnommen werden.

[1]) R. SÄNGER und O. STEIGER, Helv. phys. Acta **1**, 369. 1928. **2**, 136. 1929.

Die auf diesem Wege aus den gemessenen P_{123}-Werten berechneten P_1-Werte sind in Tabelle 12 zusammengestellt. C bedeutet die Anzahl Mol H_2O, die auf 1 Mol Säure kommen, c_0 ist die anfängliche Konzentration der Säure ohne Wasserzusatz in Molenbrüchen. Die Werte q sind das Verhältnis der aus den wasserhaltigen Lösungen berechneten P_1-Werte zu den P_1-Werten, die aus den wasserfreien Lösungen gewonnen wurden. Würde keine gegenseitige Beeinflussung der Säure und Wassermoleküle stattfinden, so müsste P_1 für alle H_2O-Konzentrationen konstant bleiben bzw. es müsste q stets den Wert 1 haben. Wir ersehen jedoch aus der Tabelle 12, dass weder P_1 noch q konstant

Tabelle 12. Molarpolarisation der Fettsäuren bei verschiedenen H_2O-Zusätzen.

C	ε	d	P_1	q
Essigsäure $c_0 = 0{\cdot}3326$				
0	2·618	0·9095	30·18	1
0·0120	2·663	0·9102	30·79	1·020
0·0257	2·710	0·9107	31·25	1·035
0·0330	2·730	0·9109	31·45	1·042
0·0579	2·812	0·9115	32·38	1·073
0·0671	2·851	0·9119	32·65	1·082
Essigsäure $c_0 = 0{\cdot}5222$				
0	2·910	0·9366	32·30	1
0·0125	3·117	0·9375	32·85	1·012
0·0211	3·198	0·9381	33·50	1·037
0·0404	3·344	0·9388	34·40	1·065
0·0500	3·407	0·9395	34·89	1·080
Propionsäure $c_0 = 0{\cdot}34766$				
0	2·487	0·9096	31·88	1
0·0195	2·536	0·9101	32·28	1·012
0·0664	2·647	0·9107	32·82	1·029
0·1085	2·754	0·9109	33·66	1·055
0·1582	2·873	0·9119	34·08	1·070
Propionsäure $c_0 = 0{\cdot}4471$				
0	2·575	0·9211	32·28	1
0·0156	2·630	0·9208	32·74	1·010
0·0502	2·761	0·9214	33·54	1·037
0·0869	2·878	0·9223	34·04	1·054
Isovaleriansäure $c_0 = 0{\cdot}4395$				
0	2·559	0·9009	42·51	1
0·0192	2·650	0·9012	42·70	1·004
0·0397	2·641	0·9020	42·83	1·007
0·0801	2·730	0·9031	43·10	1·014

sind und schliessen daraus, dass eine Beeinflussung der Säuremoleküle durch die Wassermoleküle stattfindet. Aus dem Ansteigen der für Essig-, Propion- und Isovaleriansäure in Fig. 4 gezeichneten Cq-Kurven mit zunehmender H_2O-Konzentration kann erschlossen werden, dass

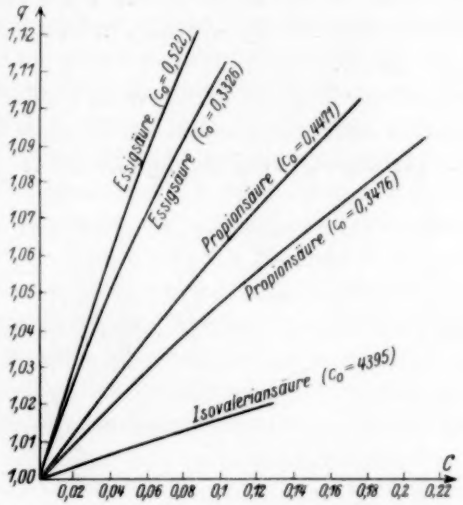


Fig. 4.

bei der gegenseitigen Beeinflussung der H_2O und Säuredoppelmoleküle eine Verstärkung der Dipolfelder stattfindet (ev. Aufrichtung des Winkels zwischen OH und CO bei H_2O-Anlagerung), und zwar nimmt die Änderung von q mit C in der Reihenfolge Essig—Propion—Isovaleriansäure ab.

b) Löslichkeit von H_2O in Säure-Benzolmischungen.

Da H_2O in Benzol sehr schwer löslich ist, dagegen in den Fettsäuren sich leicht löst, so war zu erwarten, dass Wasser in einer Benzol-Säuremischung sich in mit wachsender Säurekonzentration zunehmendem Masse löst. Es war nun im Hinblick auf die Theorie der Löslichkeit von Interesse zu untersuchen, wie die Löslichkeit des H_2O in solchen Benzol-Säuremischungen in der homologen Reihe der Fettsäuren sich ändert, und ob sich Zusammenhänge zwischen den polaren Eigenschaften der Fettsäuren und der Löslichkeit von H_2O ergeben.

Es wurde also zu Benzol-Säuremischungen bestimmter Konzentration tropfenweise so viel Wasser hinzugesetzt, bis der erste überschüssige Tropfen eine Trübung der Lösung hervorrief. Durch Be-

stimmung der Gewichtszunahme der ursprünglichen Lösung war es auf diese Weise möglich, die maximale Löslichkeit des Wassers in den verschiedenen Säure-Benzolmischungen mit einer für unsere Zwecke ausreichenden Genauigkeit zu ermitteln. Die Ergebnisse der Löslichkeitsbestimmungen sind in Fig. 5 registriert. c ist die Konzentration der Säure in Molenbrüchen vor H_2O-Zugabe. n ist die Anzahl Mol H_2O, bezogen auf 1 Mol Säure.

Um den Verlauf der Kurven in Fig. 5 zu verstehen, müssen wir kurz einiges über den Mechanismus und die Ursache der Bildung von Lösungen sagen. Haben wir zwei flüssige Stoffe A und B und be-

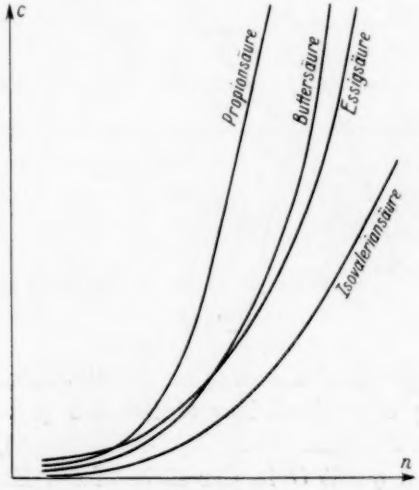


Fig. 5.

trachten wir den Vorgang der Auflösung von A in B, so löst sich A in B nur dann offenbar, wenn die Feldwirkung der Moleküle B auf die Moleküle A grösser ist als die der Moleküle A und B aufeinander. Was speziell die Löslichkeit von Wasser in Fettsäuren anbetrifft, so wird bei der Feldwirkung der $(COOH)_2$-Gruppe nicht das resultierende Gesamtmoment der $(COOH)_2$-Gruppe in Frage kommen, sondern im wesentlichen das Teilmoment der CO-Gruppe[1]). So ist nur die Löslichkeit des Wassers in den Fettsäuren zu verstehen, da das $(COOH)_2$-

[1]) Vgl. hierzu die Untersuchungen von A. Dadieu und K. W. F. Kohlrausch über den Raman-Effekt in binären Mischungen. Es zeigt sich bei Essigsäure und Benzoesäure eine deutliche Verschiebung der CO-Frequenz in ätherischen und alkoholischen Lösungen. Ferner siehe Anm. 3, S. 216.

Moment viel kleiner ist als das Moment des Wassers, während dagegen das CO-Moment um (0·9) 10^{-18} grösser ist als das des Wassers. Da nun die Feldwirkung irgendwelcher Moleküle B auf die zu lösenden Moleküle A mit steigender sterischer Abschirmung und fallendem Moment der Moleküle B abnehmen muss, so wäre eine mit wachsender Abschirmung und kleiner werdendem Moment abnehmende Löslichkeit von A in B zu erwarten. Dies ist jedoch nur angenähert richtig, wie das für den Fall der Löslichkeit von H_2O in Benzol-Säuremischungen die Kurven in Fig. 5 zeigen. Aus den Kurven ergibt sich in der Tat eine in verdünnten Lösungen von Essigsäure nach Isovaleriansäure abnehmende Löslichkeit des Wassers. Dagegen beobachtet man in konzentrierteren Lösungen ein abweichendes Verhalten. Die Löslichkeit von Wasser in konzentrierten Essigsäure-Benzolmischungen ist im Vergleich zu den entsprechenden Propion-, Butter-, Isovaleriansäure-Benzolmischungen zu gering. Es läge nahe, dieses besondere Verhalten der Essigsäure in konzentrierten Lösungen auf die im Vergleich zu den übrigen höheren Fettsäuren beträchtliche Assoziation der Essigsäure Doppelmoleküle zurückzuführen (vgl. hierzu die Molekulargewichtskurven S. 207 und Molarpolarisationskurven S. 221). Es wird nämlich eine solche Assoziation der Essigsäuredoppelmoleküle im flüssigen Zustand eine erhebliche Abschirmung der $(COOH)_2$-Momente bzw. damit der CO-Teilmomente zur Folge haben, so dass die Feldwirkung der Essigsäuredoppelmoleküle auf die H_2O-Moleküle geschwächt wird[1]). Dass jedoch eine solche durch die starke Assoziation der Doppelmoleküle bewirkte Schwächung des Feldeinflusses der Essigsäuredipole auf die H_2O-Dipole nicht genügt, die geringe Löslichkeit des H_2O in konzentrierten Essigsäure-Benzolmischungen zu erklären, zeigen die Versuche S. 231 über die Abhängigkeit der Molarpolarisation der Fettsäuren von der Wasserkonzentration in Benzol-, Fettsäure-, H_2O-Mischungen, aus denen hervorgeht, dass trotz der starken Assoziation der Essigsäuredoppelmoleküle untereinander der Einfluss der Säure und H_2O-Dipole aufeinander bei kleinen H_2O-Konzentrationen für Essigsäure auch in konzentrierten Essigsäure-Benzollösungen grösser ist als für die anderen Säuren. Es müssen also

[1]) Auf eine ähnliche Ursache kann man wohl auch die Tatsache zurückführen, dass sehr viele organische Substanzen in H_2O schwer bzw. unlöslich sind, dagegen in Alkohol leicht löslich, obwohl H_2O ein grösseres Moment hat als die Alkohole und schwächer sterisch abgeschirmt ist. Das H_2O ist aber dementsprechend im Vergleich zu den Alkoholen sehr viel stärker assoziiert.

noch andere die Löslichkeit des H_2O in Benzol-Säuremischungen beeinflussende Faktoren eine Rolle spielen, die sich aber vorläufig noch nicht übersehen lassen[1]).

Zusammenfassung.

Es wurden an den Fettsäuren Ameisen-, Essig-, Propion-, Butter- und Isovaleriansäure und an der Benzoesäure Dipolmomentmessungen in benzolischen Lösungen ausgeführt. Wegen der starken Assoziation der Fettsäuren wurde zunächst untersucht, ob in unendlich verdünnten Lösungen der Zustand der völligen Entassoziation erreicht wird. Die Auswertung der Ergebnisse früherer und eigner Molekulargewichtsbestimmungen und Dampfdichtemessungen ergaben folgendes Bild: Es wird in unendlich verdünnten Lösungen nicht der monomolekulare Zustand approximiert, sondern wir haben vorwiegend Doppelmoleküle, die zum geringen Teil in einfache Moleküle zerfallen sind. Der Zerfallsgrad nimmt von Essigsäure nach Isovaleriansäure ab. Bei der Kondensation der Fettsäuremoleküle im flüssigen Zustand bilden sich Doppelmoleküle unter vorwiegender Beteiligung der *COOH*-Gruppen. Die Doppelmoleküle sind zu höheren Komplexen polymerisiert, wobei neben den Dipolkräften die Kräfte zwischen den Kohlenwasserstoffresten eine mit wachsender Kraft zunehmende Rolle spielen. Eine allgemeine Betrachtung über Assoziation von Dipolmolekülen auf Grund der Ergebnisse von Molarpolarisationsmessungen, von Molekulargewichtsbestimmungen und von Messungen des Verteilungskoeffizienten führen zu dem Ergebnis, dass bei der Dipolassoziation zwischen gleichartigen Molekülen es im allgemeinen nicht nur zur Bildung von stöchiometrisch definierten Zweier- bzw. Dreierkomplexen kommt, sondern dass in den meisten Fällen entweder eine Reihe von verschiedenartigen Komplexen oder teilweise eine der Ionensolvatation entsprechende Dipolsolvatation besteht.

Die Momentmessungen mit der Methode der verdünnten Lösungen ergeben für die Fettsäuren und die Benzoesäure die Momente der Doppelmoleküle. Diese nehmen in der Reihe der Fettsäuren von Ameisen- nach Essigsäure ab und bleiben dann konstant. Die Konzentrationsabhängigkeit der Molarpolarisation der Fettsäuren und Berechnungen des effektiven Radius der Dipolwirkung ergeben eine

[1]) Erwähnt sei noch, dass bezüglich der Lösungsgeschwindigkeit von H_2O in Säure-Benzolmischungen augenscheinlich eine starke Abnahme von Essigsäure nach Isovaleriansäure zu beobachten war.

mit länger werdender Kette zunehmende sterische Abschirmung des Moments. Der Gang der Momente der einfachen Moleküle konnte aus Messungen von Säureestern erschlossen werden.

Untersuchungen über die Abhängigkeit der Molarpolarisation von in Benzol gelösten Säuremolekülen von zugesetzten Wassermolekülen ergaben, dass bei der für den Dissoziationsprozess in H_2O massgebenden gegenseitigen Beeinflussung der Säure- und Wassermolekülen eine von Essig- nach Isovaleriansäure abnehmende Verstärkung der Dipolfelder stattfindet. Die im Zusammenhang mit diesen Messungen angestellten allgemeinen Betrachtungen über den Zusammenhang zwischen den polaren Eigenschaften der Fettsäuren und ihrem elektrolytischen Verhalten ergaben, dass man wohl den Verlauf der absoluten Energiebeträge der dem Dissoziationsprozess zugrundeliegenden einzelnen Elementarvorgänge qualitativ abschätzen kann, dass man aber noch nichts über die Änderung der die Dissoziationskonstante bestimmenden Energiedifferenzen in der homologen Fettsäurereihe etwas aussagen kann. Schliesslich wurden noch einige Versuche über die Löslichkeit von Wasser in Benzolsäuremischungen mitgeteilt.

Herrn Professor K. L. Wolf möchte ich für sein reges Interesse an dieser Arbeit und für viele anregende Diskussionen meinen aufrichtigen Dank aussprechen. Auch der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, sei für die Überlassung von Teilen der benutzten Apparatur verbindlichst gedankt.

Karlsruhe, Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie.
August 1930.

Gasraumleuchten bei heterogener Reaktion.

Von

W. Frankenburger und **W. Zimmermann.**

(Mitteilung aus dem Forschungslaboratorium Oppau der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft Ludwigshafen a. Rh.)

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 22. 9. 30.)

Bei der Behandlung von Lithiumnitrid mit sauerstoffhaltigem Stickstoff tritt ein Gasleuchten auf.

Die Abhandlung von FROMMER und POLANYI[1]) über die Lumineszenz bei Einwirkung von Cl_2 auf Al in Gegenwart von Cu gibt uns Anlass zur Beschreibung einer sehr ähnlich aussehenden, auffälligen Lumineszenzerscheinung, die bei der Oxydation von Lithiumnitrid auftritt, und von dem einen von uns (W. FRANKENBURGER) schon vor einigen Jahren beobachtet wurde.

Die Versuchsanordnung ist folgende: Lithiumstücke[2]) liegen in einem Quarzrohr auf einer Unterlage aus Eisenblech und werden von

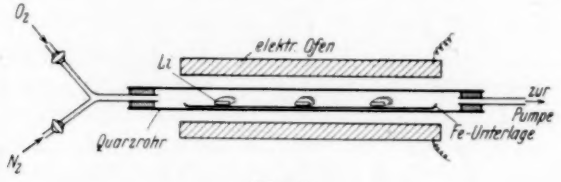


Fig. 1.

aussen auf 500—600° C bis zum Auftreten schwacher Rotglut geheizt, während ein Strom von vollkommen sauerstofffreiem Stickstoff darüber streicht (Fig. 1). Es bildet sich dabei das Lithiumnitrid Li_3N. Die dabei freiwerdende Reaktionswärme heizt die Lithiumstückchen schnell weiter auf, so dass die Aussenheizung dann entfernt werden kann[3]). Werden nun dem Stickstoffstrom geringe Mengen (einige Promille bis Prozent) Sauerstoff zugesetzt, so tritt über den Lithiumnitridstückchen im Gasraum ein Leuchten von blaugrüner bis gelbgrüner Farbe auf, das bei Druckverminderung sich zu einer Flamme von einigen Zenti-

[1]) FROMMER und POLANYI, Z. physikal. Ch. (B) **6**, 371. 1930. [2]) Hans Heinrich-Hütte, trocken in verlöteten Blechbüchsen. [3]) Vgl. W. FRANKENBURGER, Z. Elektrochem. **32**, 481. 1926.

meter Höhe vergrössert. Die Lichtstärke ist so gross, dass das Leuchten bereits in hellem Tageslicht deutlich zu sehen ist.

Besonders gut bildet sich die Erscheinung aus, wenn man das Lithium in ein elektrisch heizbares Netz aus Molybdändraht einschliesst,

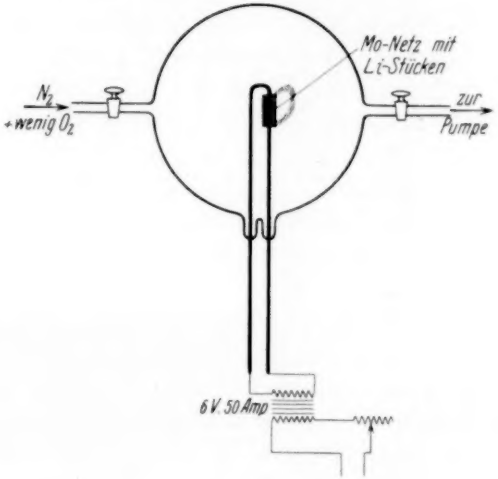
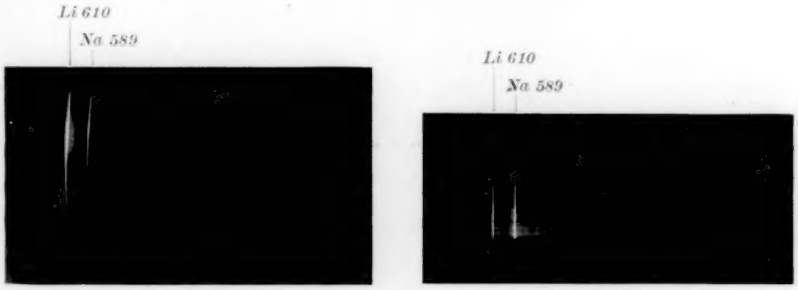


Fig. 2.

welches sich in einer vorher evakuierten Glaskugel von 1—2 Liter Inhalt befindet, in die ein sauerstoffhaltiger Stickstoffstrom hineingeblasen wird (Fig. 2).



Steinheil-Prismenspektrograph Zeiss-Monochromator

Fig. 3.

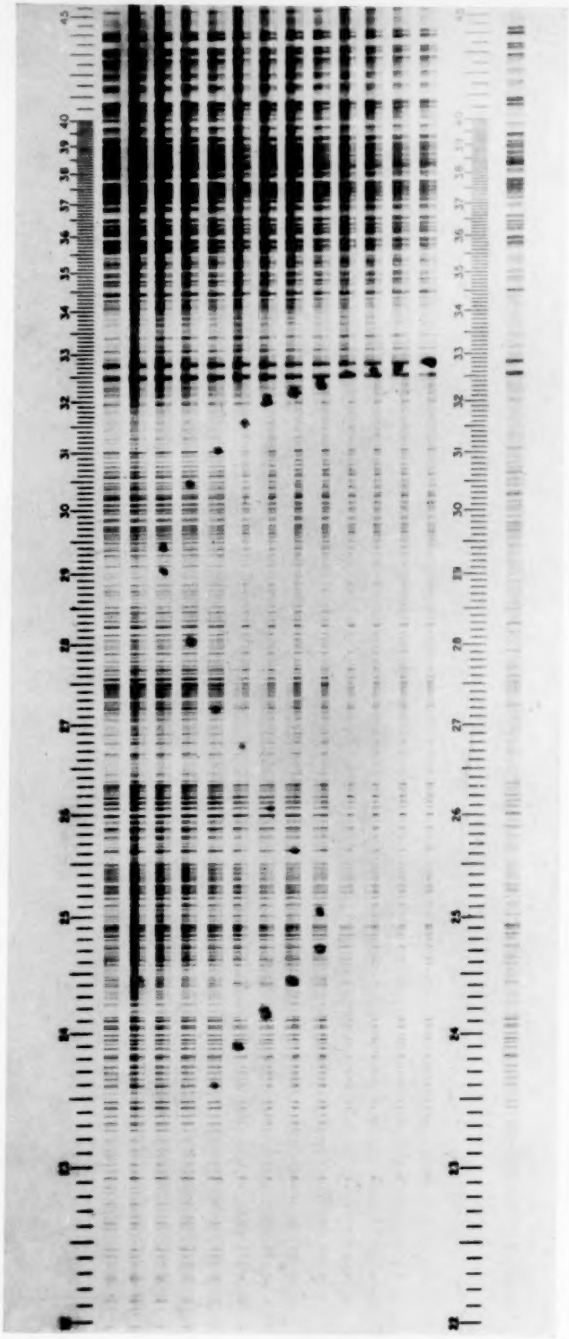
Es wurde versucht, die Leuchterscheinung mit verschiedener Optik (Fig. 3) spektrographisch aufzunehmen; dabei wurde Emission der roten, in manchen Fällen auch der blauen Lithiumlinie, daneben immer

die der gelben Natriumlinie, beobachtet. Dem blaugrünen Leuchten entspricht ein Bandenspektrum, das sich vom Grün bis ins Violette erstreckt. Leider ist uns bis jetzt keine einwandfrei ausmessbare Aufnahme dieses Spektrums gelungen, da hierfür die Intensität und Dauer (einige Minuten) das Leuchtens nicht ausreicht.

Durch Serienversuche wurde festgestellt, dass für das Auftreten des grünen Leuchtens die Anwesenheit sowohl von Stickstoff als auch von Sauerstoff notwendig ist. Schon ein Sauerstoffzusatz zum Stickstoff im Verhältnis 1 : 1000 genügt, um ein deutlich sichtbares Leuchten zu erzeugen[1]). Aktiver Stickstoff, aus einem GEISSLER-Rohr in den Apparat (Fig. 2) eingeblasen, verstärkt die rote Lithiumlinie, nicht aber das grüne Leuchten. Besonders starkes Leuchten ist immer dann zu sehen, wenn neben dem Nitrid noch ziemlich viel metallisches Lithium vorhanden ist.

Zur Erklärung der Erscheinung kann man annehmen, dass bei der Oxydation des Lithiumnitrids intermediär „aktive" Produkte auftreten, vielleicht atomarer Stickstoff oder angeregte Stickstoffmoleküle[2]), vielleicht auch LiN oder ähnliche Radikale im angeregten Zustand. Das Leuchten wäre dann eine Folge des Übergangs dieser aktiven Produkte in ihren Normalzustand, wobei naturgemäss eine Übertragung der dabei freiwerdenden Energie durch Stösse zweiter Art auf emissionsfähige Gebilde, z. B. Li_2-Moleküle, auch noch ins Spiel treten kann. Eine genauere Entscheidung über den Reaktions- und Leuchtmechanismus könnte von Spektraluntersuchungen unter verbesserten Bedingungen erwartet werden.

[1]) Normaler Bombenstickstoff enthält genügend Sauerstoff, um ein starkes Leuchten zu erregen. [2]) Vgl. hierzu auch den Versuch einer theoretischen Deutung der Aktivierungswärme bei der Bildung des Lithiumnitrids (loc. cit. Z. Elektrochem.) mit einer Anregung von Oszillationen der reagierenden N_2-Moleküle.



Absorptionsspektren des Menthon in Heptan